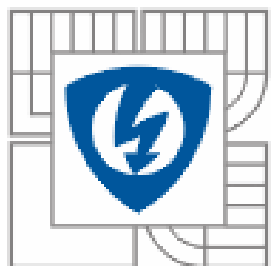


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTROTECHNOLOGY

GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY S VYŠŠÍ POŽÁRNÍ BEZPEČNOSTÍ

GEL POLYMER ELECTROLYTES WITH HIGH FIRE SAFETY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

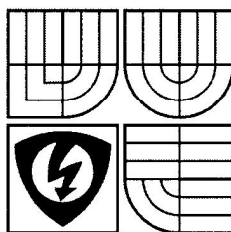
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MICHAL MUSIL

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

DOC. ING. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Michal Musil

Ročník: 2

ID: 83443

Akademický rok: 2009/10

NÁZEV TÉMATU:

Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, týkající se gelových polymerních elektrolytů a možnosti zjištění jejich teplotní odolnosti.

Připravte gelové polymerní elektrolyty na bázi PMMA s přídavkem sulfolanu a dalších aditiv pro zvýšení požární bezpečnosti.

Proměřte jejich elektrickou vodivost a posuďte vliv přísad na tyto vlastnosti a možnost využití v lithno-iontových akumulátorech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Michal Musil
Bytem: Holešov, Očadlíkova 584, 769 01
Narozen/a (datum a místo): 10. 12. 1984, Přílepy

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc. (dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☒ diplomová práce
- ☐ bakalářská práce
- ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností
Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.
Ústav: Ústav elektrotechnologie
Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Tato práce se zabývá problematikou přípravy gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA a sulfolanu s vyšší požární bezpečností a vysokou iontovou vodivostí. Teoretická část pojednává o elektrolytech pro Li – ion akumulátory, požárních zkouškách polymerů, retardaci proti hoření a vodivostních měřeních. V praktické části hodnotím vlastnosti připravených gelů a na základě výsledků těchto experimentů navrhuji nové postupy výroby elektrolytů.

Abstract:

This work deals with preparation of PMMA based gel polymer electrolytes with high fire safety and high ionic conductivity. In the theoretical part of the work GPEs for Li – ion accumulators, fire safety tests, fire retardants are mentioned. Preparation of GPEs, electrical and other properties are described in the experimental part. Furthermore, new possible methods of gel preparation are discussed.

Klíčová slova:

Sulfolan, AIBN, MMA, gelový polymerní elektrolyt, požární bezpečnost, retardéry hoření, nanočástice, sedimentace.

Keywords:

Sulfolane, AIBN, MMA, gel polymer electrolyte, fire safety, flame retardants, nano-particles, sedimentation.

Bibliografická citace díla:

MUSIL, M. Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 70 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 27. 5. 2010

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucím diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. a Ing. Miroslavu Zatloukalovi za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v průběhu zpracovávání diplomové práce. Dále děkuji spolupracující firmě Polymer Institute Brno za měření hořlavosti metodou kyslíkového čísla, konkrétně Ing. Martinu Cvrkalovi. Na závěr děkuji doc. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady v oblasti polymerů.

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie

POPISNÝ SOUBOR ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Autor: Bc. Michal Musil
Název závěrečné práce: Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností
Název závěrečné práce ENG: Gel polymer electrolytes with high fire safety
Anotace závěrečné práce:

Tato práce se zabývá problematikou přípravy gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA a sulfolanu s vyšší požární bezpečností a vysokou iontovou vodivostí. Teoretická část pojednává o elektrolytech pro Li – ion akumulátory, požárních zkouškách polymerů, retardaci proti hoření a vodivostních měřeních. V praktické části hodnotím vlastnosti připravených gelů a na základě výsledků těchto experimentů navrhuji nové postupy výroby elektrolytů.

Anotace závěrečné práce ENG:

This work deals with preparation of PMMA based gel polymer electrolytes with high fire safety and high ionic conductivity. In the theoretical part of the work GPEs for Li – ion accumulators, fire safety tests, fire retardants are mentioned. Preparation of GPEs, electrical and other properties are described in the experimental part. Furthermore, new possible methods of gel preparation are discussed.

Klíčová slova:

Sufolan, AIBN, MMA, gelový polymerní elektrolyt, požární bezpečnost, retardéry hoření, nanočástice, sedimentace.

Klíčová slova ENG:

Sulfolane, AIBN, MMA, gel polymer electrolyte, fire safety, flame retardants, nano-particles, sedimentation.

Typ závěrečné práce:

diplomová

Datový formát elektronické verze:

formát pdf

Jazyk závěrečné práce:

český

Přidělovaný titul:

Ing.

Vedoucí závěrečné práce:

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Škola:

Vysoké učení technické v Brně

Fakulta:

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav:

Ústav elektrotechnologie

Studijní program:

Elektrotechnika, elektronika, komunikační a řídicí technika

Studijní obor:

Elektrotechnická výroba a management

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 ELEKTROLYTY A JEJICH VLASTNOSTI	12
1.1 ROZDĚLENÍ ELEKTROLYTŮ	12
1.1.1 GELOVÉ ELEKTROLYTY	12
1.1.2 POLYMERNÍ GELOVÉ ELEKTROLYTY	12
1.1.3 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ	13
1.2 PROCES GELACE ELEKTROLYTŮ.....	14
1.3 ROZDÍLY V PŘÍPRAVĚ ELEKTROLYTŮ V PRŮMYSLOVÉM MĚŘÍTKU A V EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNKÁCH LABORATOŘE	15
2 POŽÁRNÍ BEZPEČNOST LI – ION BATERIÍ.....	16
2.1 TESTOVÁNÍ TEPELNÉ ODOLNOSTI LI – ION BATERIÍ	16
2.2 TESTOVÁNÍ HOŘLAVOSTI ELEKTROLYTŮ LI – ION BATERIÍ.....	17
2.3 METODY STANOVENÍ POŽÁRNĚ – TECHNICKÝCH CHARAKTERISTIK PLASTŮ	17
2.4 PŘEHLED ZKUŠEBNÍCH METOD V MALÉM MĚŘÍTKU	18
2.4.1 ČSN 64 0149, STANOVENÍ VZNĚTLIVOSTI MATERIÁLŮ	18
2.4.2 ISO 871, PLASTY – STANOVENÍ TEPLoty VZNÍCENÍ V PECI NA HORKÝ VZDUCH	19
2.4.3 ČSN ISO 4589-2, PLASTY – STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI TEPLOTĚ OKOLÍ.....	19
2.4.4 ČSN ISO 4589-2, PLASTY – STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ	22
2.4.5 IEC 60695 – 11– 10, ZKOUŠENÍ POŽÁRNÍHO NEBEZPEČÍ – ZKOUŠKY PLAMENEM – METODY HORIZONTÁLNÍ A VERTIKÁLNÍ ZKOUŠKY PLAMENEM 50 W	22
2.4.6 ISO DIS 5660 – 1, ZKOUŠKY REAKCE NA OHEŇ – VÝVIN TEPLA A RYCHLOST ÚBYTKU HMOTNOSTI.....	23
2.5 RETARDACE HOŘENÍ PLASTŮ	23
2.6 RETARDÉRY HOŘENÍ PRO PMMA.....	24
3 TERMOGRAVIMETRIE	25
3.1 VYUŽITÍ TGA V CHEMII POLYMERŮ	26
4 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	28
4.1 KONDUKTOMETRIE.....	28
4.1.1 PRINCIP METODY.....	28
4.1.2 NÍZKOFREKVENČNÍ KONDUKTOMETRIE	30
4.1.3 KONFIGURACE ELEKTROD	31
4.2 NÁHRADNÍ ELEKTRICKÉ OBVODY V IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPII.....	32
4.3 UKÁZKY KONKRÉTNÍCH PRŮBĚHŮ IMPEDANČNÍCH SPEKTER	34

5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
5.1	CHEMIKÁLIE PRO PŘÍPRAVU GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ	35
5.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A PŘÍPRAVKY	36
5.3	PŘÍPRAVA ELEKTROLYTŮ	36
5.3.1	PŘÍPRAVA PÁSKŮ ELEKTROLYTŮ.....	36
5.3.2	VÝROBA POLYMERŮ ZA ZVÝŠENÉHO TLAKU.....	39
5.3.3	SLOŽENÍ ELEKTROLYTŮ, PŘÍPRAVA V LABORATOŘI.....	40
5.3.4	PŘEHLED HLAVNÍCH SKUPIN PŘIPRAVENÝCH GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ	41
5.4	KOMPONENTY ELEKTROLYTŮ	45
5.4.1	SULFOLAN	45
5.4.2	POLYMETYLMETAKRYLÁT	45
5.4.3	INICIÁTOR POLYMERACE AIBN	45
5.5	NÍZKOFREKVENČNÍ KONDUKTOMETRIE	47
5.5.1	PARAMETRY MĚŘÍČÍHO PROCESU.....	47
5.5.2	VÝPOČET κ , KONDUKTIVITY JEDNOTLIVÝCH GELŮ	48
5.6	STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI TEPLOTĚ OKOLÍ 50	
5.6.1	PARAMETRY MĚŘENÝCH VZORKŮ	50
VÝSLEDKY MĚŘENÍ..... CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.		
ZÁVĚR		57
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....		58

ÚVOD

V současnosti téměř každý člověk vlastní alespoň jedno přenosné elektronické zařízení, které je nutno co nejefektivněji napájet. Tedy dodávat energii z elektrochemického zdroje (akumulátoru, baterie) s co možná největší hustotou energie na jednotku hmotnosti, resp. objemu. Tyto požadavky velmi dobře splňují lithno – iontové akumulátory, proto je oblast výzkumu věnující se této problematice velmi perspektivním oborem. Provoz výkonných mobilních zařízení klade na akumulátory také velké požadavky z hlediska tepelného namáhání. K významnému vzrůstu teploty (a tedy riziku vzniku požáru) dochází především při velkých odběrech proudu, při nabíjení akumulátorů anebo například při zkratu.

Výzkum v oblasti gelových polymerních elektrolytů a jejich požární odolnosti v sobě spojuje disciplíny elektrochemie, vědy o polymerech, organická chemie i chemie anorganické. Mimo problematiku požární odolnosti gelových elektrolytů pro Li – ion akumulátory se budu v diplomové práci zabývat také vhodností experimentálně připravených elektrolytů z hlediska elektroanalýzy.

Diplomová práce obsahuje ve své první, dominantní části, teoretické poznatky, je přehledem načerpaných vědomostí v oblasti elektroanalytických měření, přípravy gelů a hodnocení požárně – technických parametrů polymerů. Nabyté znalosti jsem uplatnil v experimentální části mé práce. Závěrečná část je souhrnem naměřených dat, získaných poznatků a nových zkušeností, diskutuji zde další možné varianty přípravy gelových polymerních elektrolytů se zvýšenou požární bezpečností a zároveň se snažím zmínit vše, čeho je nutné se vyvarovat při přípravě gelů pro aplikaci v praxi.

1 ELEKTROLYTY A JEJICH VLASTNOSTI

Švédský chemik Svante August Arrhenius označil jako elektrolyt jakoukoli látku, která ve vodném roztoku disociuje za vzniku iontů. Dále rozdělil elektrolyty na silné a slabé. Silný elektrolyt tvoří látka, která ve vodném roztoku zcela disociuje, např. NaCl. Jako slabý elektrolyt chápeme látku, která disociuje jen částečně, část jí zůstává v molekulární formě. Silné kyseliny jako H_2SO_4 , HNO_3 , HCl poskytují silný elektrolyt obsahující oxoniové kationty; silné zásady jako NaOH a KOH zase nechávají vzniknout silnému elektrolytu s hydroxylovými anionty. Elektrolyt můžeme také získat rozpouštěním solí, resp. jejich tavenin. [2, 3]

Základní mechanismy vzniku iontů během rozpouštění látek jsou celkem dva: první z nich je disociace pevných iontových sloučenin, druhou možností vzniku iontů je ionizace látek s polární kovalentní vazbou. Takovéto látky se vyznačují molekulami s malým dipólovým momentem vyvolaným opačnými náboji na obou koncích molekuly. [2]

1.1 ROZDĚLENÍ ELEKTROLYTŮ

Z hlediska fyzikálních vlastností obvykle rozlišujeme tři základní typy elektrolytů – pevné, kapalné a gelové. S gelovými elektrolyty budu experimentovat v laboratoři, proto jejich základní parametry popíši podrobněji.

1.1.1 GELOVÉ ELEKTROLYTY

Většinou se jedná o tekuté elektrolyty smíchané s polymerní složkou, která se přidává ve zvoleném poměru tak, aby se procesem polymerace dosáhlo gelové struktury žádaných fyzikálně – chemických parametrů.

1.1.2 POLYMERNÍ GELOVÉ ELEKTROLYTY

Obecně se gelový elektrolyt skládá z tekutého elektrolytu tvořeného ionty různých solí (např. Li^+ a ClO_4^- , Li^+ a BF_4^-), rozpuštěných organickými kapalinami (např. propylenkarbonát – PC, sulfolan), uchycených ve vhodné polymerní síti nebo matici. Oligomerní složka se přidává ve zvoleném poměru tak, aby se procesem polymerace dosáhlo gelové struktury žádaných parametrů. Pro vytvoření gelového elektrolytu musí ta složka, která

se má během přípravy zformovat do polymerní struktury, dosahovat alespoň 30 hmotnostních procent podílu v připravované směsi.

Intenzivní výzkum na poli alternativních, nefosilních zdrojů energie vyvolala ropná krize v 70. letech 20. století. Jedním z hlavních oborů byl výzkum lithium – iontových sekundárních článků, které již tehdy měly potenciál pro uplatnění v praxi. Pro širší praktické využití vědci také začali vyvíjet nové materiály (polymerní gely), které dnes pro své vlastnosti vytěsňují klasické kapalné elektrolyty.

V současnosti se při výrobě polymerních elektrolytů uplatňují materiály na bázi akrylátů:

polypropylen glykol–methylnmethakrylát PPG-PMMA

superacryl SA

methylnmethakrylát MMA

ethyl methakrylát EMA

2-etoxyethyl methakrylát EMMA

Dříve se také hojně využíval Poly(ethylenoxid) PEO.

[1, 5]

V takto připraveném moderním polymerním gelu je tekutý elektrolyt zachycen v inertní polymerní síti, což zaručuje stabilitu výsledného produktu. De facto se tekutý elektrolyt zahušťuje vhodnou polymerní látkou. Ionty alkalické soli tekutého elektrolytu se pak pohybují v prostorech mezi makromolekulárními řetězci.

1.1.3 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ

Díky neustávajícímu vývoji dochází ke stálému zlepšování stěžejních parametrů polymerních elektrolytů: zvyšování iontové vodivosti, rozšiřování dostupného potenciálového okna, [1] minimální tenze par při provozu a zlepšení dlouhodobé chemické i elektrochemické stability polymeru a ukotveného rozpouštědla. Oproti kapalným elektrolytům jsou bezpečnější jak pro obsluhu, tak pro přírodu v případě havarijních stavů (nepoužívají se jedovatá organická rozpouštědla). Také mají vysokou tvarovou flexibilitu. Z čehož vyplývá možnost výroby velmi tenkých baterií do mobilních zařízení, superkondenzátorů kompaktních rozměrů o kapacitách v řádu jednotek Faradů. Polymerní gelové elektrolyty na bázi akrylátů a PEO byly úspěšně použity v superkondenzátorech, které fungují na principu nabíjení elektrické dvojvrstvy.

Dalším benefitem je odolnost vůči vyšším teplotám a tlakům (např. zařízení, která neobsahují kapalinu, lépe odolají vibracím, mechanickým deformacím a nárazu). Díky nízké hustotě elektrolytických materiálů se podařilo významně snížit hmotnost akumulátorů (ve srovnání s NiCd, NiMH technologiemi), což je u mobilních zařízení jeden ze zásadních aspektů při výběru vhodného zdroje elektrické energie. [4, 5, 6]

Neméně významnou aplikací gelů je využití v elektrochromních prvcích (např. samozatmavovací zpětná zrcátka, smart windows). Zatím se elektrochromními prvky zabývá několik málo společností, ovšem očekává se v tomto odvětví prudký rozvoj. [4, 5]

1.2 PROCES GELACE ELEKTROLYTŮ

Vznik gelového polymerního elektrolytu je možné iniciovat třemi různými činiteli: Působením tepla, světla anebo chemickou cestou.

Tepelné formování spočívá v roztavení hostujícího polymeru smíchání s tekutým elektrolytem. Horký roztok se lije do připravených teflonových forem. Po vytvrzení vzniká tenký polymerní film. Pokud teplota vytvrzeného gelu nepřesáhne teplotu, při které byly připravovány, jsou rozměrově velmi stabilní.

Působením UV záření specifické vlnové délky (obvykle kolem 250 nm) je aktivován iniciátor polymerace. Příprava elektrolytu spočívá ve vmíchání monomeru s fotoiniciátorem do tekutého elektrolytu vzniklého z organického rozpouštědla a vhodné soli (v případě li – ion akumulátorů např. LiClO_4) Tuto směs je možné nalít např. do Petriho misek na nechat osvětlovat UV lampou

Na výrobu gelových elektrolytů chemickou cestou se používá pryskyřice SUPERACRYL (dříve DENTACRYL) používaná v zubním lékařství. Skládá se ze dvou složek - tekutého monomeru a práškového oligomeru obsahujícího i síťovací činidlo, to po smíchání inicjuje polymeraci. Množství prášku ovlivňuje výslednou tvrdost gelu. Do roztoku soli a organického rozpouštědla se vmísí požadované množství monomeru a oligomeru. S teplotou okolí roste rychlost tuhnutí vznikajícího polymeru.

1.3 ROZDÍLY V PŘÍPRAVĚ ELEKTROLYTŮ V PRŮMYSLOVÉM MĚŘÍTKU A V EXPERIMENTÁLNÍCH PODMÍNKÁCH LABORATOŘE

Principiálně je postup přípravy ve školní laboratoři shodný s průmyslovou výrobou. V průmyslové praxi je ovšem kladen maximální důraz na reprodukovatelnost, minimální náklady a rychlost výroby (tzn. výtěžnost). Například proces formování elektrolytu UV zářením ve školní laboratoři trvá desítky minut, v průmyslové výrobě polymerních elektrolytů pro superkondenzátory nebo elektrochromní prvky je materiál polymerován průběžně – je osvětlen intenzivními UV zářiči (typického příkonu 6 kW) na běžících páslech pohybujících se rychlostí $15 \text{ ft} \cdot \text{min}^{-1}$ [5]

2 POŽÁRNÍ BEZPEČNOST LI – ION BATERÍ

I přes velmi malou míru pravděpodobnosti vzniku závad na akumulátorech (četnost výskytu poruch při běžném provozu je menší než 1 ppm), je kvůli tlaku veřejnosti a sdělovacích prostředků, kladen důraz na zkoumání bezpečnosti Lithium – iontových akumulátorů.

Vnější faktory ovlivňující spolehlivost provozu jsou buďto původu mechanického (nárazy, perforace), elektrického (zkrat, přebíjení, nadkritický odběr proudu), anebo tepelného.

2.1 TESTOVÁNÍ TEPELNÉ ODOLNOSTI LI – ION BATERÍ

Měřením experimentálních systémů lithiových baterií (výzkum a vývoj nových bateriových článků jako alternativních zdrojů energie pro automobily v rámci FreedomCar Hybrid Electric Vehicle Program) se dospělo k závěru, že elektrolyt samotný podléhá účinkům vysokých teplot až poté, co dojde za nižších teplot k degračním mechanismům na elektrodách článku akumulátoru:

Během provedených testů se při teplotách rostoucích do 150°C porušila působením elektrolytu pasivační vrstva na anodě. Poté, co se dostane odhalený materiál anody do kontaktu s elektrolytem, dojde k exotermické reakci. Jde o redukci elektrolytu materiálem elektrody (LiC_6). Tato reakce samotná dále mírně přispívá k zahřívání článku akumulátoru.

Při dalším zvyšování teploty až ke 180°C pokračuje interakce elektrolytu na anodě, dojde k prudkému nárůstu teploty. Dále začne interagovat i katoda s elektrolytem. Konkrétně se začne oxidovat elektrolyt na povrchu katody, jde o povrchovou reakci.

Překročením 180°C dojde k rozkladu katody za současného vylučování kyslíku, který velmi bouřlivě exotermicky reaguje s elektrolytem. Dojde k naprostému zničení pasivační vrstvy na anodě a rozkladu elektrolytu v celém jeho oběmu přičemž se uvolní velké množství tepla. Může dojít také k explozi celého článku z důvodu přetlaku vzniklých par a plynů.

Volba vhodné pasivační vrstvy anody zásadně ovlivňuje její tepelnou odolnost. K používaným materiálům patří LiF , Li_2O , Li_2CO_3 a další. [8]

2.2 TESTOVÁNÍ HOŘLAVOSTI ELEKTROLYTŮ LI – ION BATERÍÍ

Hořlavost samotných par vylučovaných z elektrolytu se zkoumá tak, že se elektrolytický systém umístí do komory v níž je umístěn zdroj tepla a také zdroj jisker, jakožto iniciátor zážehu nasycených par uvolněných z elektrolytu.

Při překročení 190°C se z článku (elektrolyt 1,2 mol LiBF_6 , katoda $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) uvolňuje již takové množství hořlavých plynů, že v kombinaci s atmosférickým kyslíkem dojde po iniciaci jiskrou k zapálení. Pokud je nad testovacím přípravkem udržována umělá inertní dusíková atmosféra, samotné plyny unikající z baterie neobsahují dostatek kyslíku, aby mohlo dojít k zahoření plynné směsi.

U poslední (třetí) generace článku se podařilo tuto kritickou hranici posunout na 225°C. Tato generace používá jako katodu $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. [8]

Z uvedených informací je patrné, že otázka tepelné odolnosti a hořlavosti Li – ion baterií, resp. par a plynů vznikajících při přehřívání není čistě otázkou samotného elektrolytu, ale celého systému anoda – elektrolyt – katoda.

2.3 METODY STANOVENÍ POŽÁRNĚ – TECHNICKÝCH CHARAKTERISTIK PLASTŮ

Vznik a průběh hoření plastů je velmi složitě popsatelný a ne zcela popsatelný proces. K posouzení požárního nebezpečí plastů potřebujeme znát kvantitativní údaje, které toto nebezpečí exaktně kvantifikují. Těmito údaji jsou požárně – technické charakteristiky. Tyto charakteristiky chápeme jako konkrétní číselné údaje vystihující chování plastů v určité dílčí etapě od procesu vznícení až po hoření. Patří sem např. vznětlivost, doba vzniku plamene, rychlost hoření, množství vyvinutého kouře a tepla, hmotnostní úbytek množství uhlénného zbytku po hoření.

Vzhledem k tomu, že výše zmíněné parametry závisí na mnoha faktorech, je nutné sledovat požárně – technické charakteristiky za přesně stanovených podmínek daných zkušební normou. Existují tři druhy zkušebních metod – v malém, středním a velkém měřítku.

Dále v textu stručně představím konkrétní zkušební metody v malém měřítku vhodné pro stanovení požárně – technických charakteristik gelových polymerních elektrolytů, které by bylo možné díky své relativní technické a finanční nenáročnosti realizovat v laboratořích vysokoškolských pracovišť. Detailní informace o metodice a parametrech konkrétní zkoušky je možné získat v uvedených technických normách.

ZKOUŠKY V MALÉM MĚŘÍTKU (SMALL- SCALE TEST)

Tyto zkoušky se obvykle provádí v laboratorní digestoři. Rozměr vzorku je o maximální, rozměru do 1m délky (většinou se používají vzorky podstatně menší). Nevýhodou těchto zkoušek je to, že ne vždy mohou v malém měřítku přesně imitovat podmínky vzniku a průběhu hoření. V případě testování polymerů pro Li – ion baterie toto omezení neplatí, testované vzorky a baterie si velikostně odpovídají. Zkoušky v malém měřítku bývají součástí podkladů pro provádění zkoušek v reálném měřítku, protože na jejich základě lze odhadovat tendence v chování materiálů (platí především u těch metod, které jsou v korelaci).

ZKOUŠKY VE STŘEDNÍM MĚŘÍTKU (INTERMEDIATE SCALE TEST)

Na zkušebních vzorcích o rozměrech 1 – 3 m se již podstatně lépe reprezentují děje, které probíhají během hoření v praxi. Testování probíhá ve zkušebních halách, nebo v uzpůsobených krytých prostorách. Tyto metody umožňují uplatnění zdrojů vznícení o podstatně vyšší energii, simulaci různých poloh vzorku apod.

ZKOUŠKY VE VELKÉM MĚŘÍTKU (LARGE SCALE TEST)

Maximální rozměr zkušebního objektu přesahuje 3 m. Výsledky podle těchto zkoušek mají největší vypovídající hodnotu při posuzování požárního nebezpečí v reálných podmínkách. Testování probíhá ve velkých halách, nebo na otevřených prostranstvích. Jejich nevýhodou je vysoká finanční náročnost. Do zkoušek ve velkém měřítku patří i tzv. modelový požár, jehož cílem je vyhodnotit jednotlivé fáze požáru a vzniklé následky.

2.4 PŘEHLED ZKUŠEBNÍCH METOD V MALÉM MĚŘÍTKU

2.4.1 ČSN 64 0149, STANOVENÍ VZNĚTLIVOSTI MATERIÁLŮ

Charakteristikami vznětlivosti jsou teplota vzplanutí, teplota vznícení a teplota žhnutí.

Teplota vzplanutí (flash point) je nejnižší teplota vzduchu proudícího kolem zkušebního vzorku, při které dojde působením vnějšího zdroje k zapálení směsi plyných produktů rozkladu.

Teplota vznícení (autoignition temperature) je nejnižší teplota proudícího vzduchu kolem vzorku, při které dojde k samostatnému zapálení vzorku, nebo produktů rozkladu bez přítomnosti vnějšího zdroje zapálení

Při stanovování charakteristik vznětlivosti je vzorek zkoušeného materiálu v misce umístěn v elektrické peci, kterou proudí vzduch definovaným průtokem a s definovanou teplotou. Sleduje se vznik plamene v rámci daného časového intervalu. Vzorek pevného materiálu musí mít hmotnost v intervalu 2 – 3 g a rozměr (15 x 15) mm až (20 x 20) mm. [14]

2.4.2 ISO 871, PLASTY – STANOVENÍ TEPLoty VZNÍCENÍ V PECI NA HORKÝ VZDUCH

Jde o revidovanou normu ČSN ISO 64 0149 určenou jmenovitě pro plasty. Stanovuje se teplota vplanutí FIT (flash ignition temperature) a teplota spontánního vznícení SIT (spontaneous ignition temperature).

Teplota vzplanutí je jeminimální teplota, při které se za definovaných podmínek zkoušky vyvinou hořlavé plyny v dostatečném množství pro jejich okamžité zapálení působením vnějšího pomocného plamene.

Teplota spontánního vznícení je minimální teplota, při které dojde za definovaných podmínek zkoušky ke vznícení zaahříváním bez přítomnosti jakéhokoli vnějšího plamenného zdroje vznícení.

Tato norma vychází stejně jako ČSN 64 0149 z normy ASTM D 1929 vydané American Society For Testing And Materials. Norma ISO 871 je s ASTM D 1929 harmonizovaná tak, aby byly normy identické ve všech technických detailech. V dokumentaci světových výrobců plastů jsou hodnoty teploty vplanutí a vznícení převážně udávány podle normy ASTM. [14]

2.4.3 ČSN ISO 4589-2, PLASTY – STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI TEPLITĚ OKOLÍ

Vzorky gelových polymerních elektrolytů připravované pro předkládanou diplomovou práci byly zkoušeny právě touto metodou, proto se zaměřím na její detailnější popis. Vysoké učení technické v Brně zatím nedisponuje takovým zařízením, kde by se daly polymery metodou kyslíkového čísla analyzovat, proto jsem o stanovení hořlavosti požádal firmu Polymer Institute Brno.

Tato norma ISO 4589 předepisuje metody stanovení minimální koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, která je ještě schopná udržet hoření malých zkušebních těles ve vertikální poloze za předepsaných podmínek. Metoda slouží k hodnocení materiálů ve tvaru tyčinek, či tenkých desek o tloušťce do 10,5 mm.

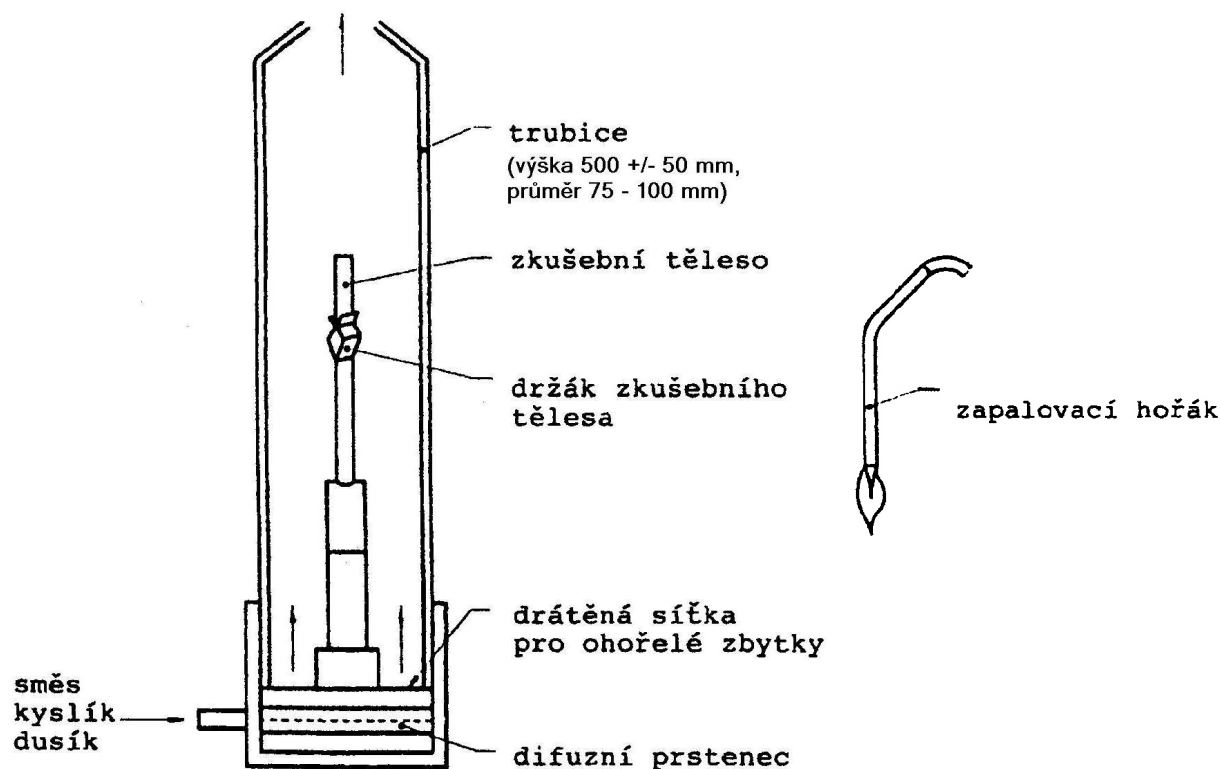
Výsledky zkoušky závisí na tvaru, orientaci, okolním prostředí zkušeneho tělesa a na podmínkách zapalování. Je nutné zajistit, aby všechny plochy zkušebních těles byly čisté a bez otřepů, které by mohly ovlivnit hoření (např. okrajové přetoky nebo otřepy po opracování). Vyhodnocení zkoušek nesmějí být použita pro hodnocení požární bezpečnosti za skutečného požáru. Slouží jako vodítko při hodnocení požárního rizika a také jsou důležitá pro srovnání různých plastových materiálů mezi sebou.

Kyslíkové číslo je minimální koncentrace kyslíku v objemových procentech ve směsi s dusíkem, přiváděné při teplotě $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, která je právě schopna udržovat hoření za předepsaných podmínek zkoušky. [15]

INSTRUMENTACE

Zkušební těleso je upevněno ve směsi kyslíku a dusíku proudící směrem nahoru průhlednou trubicí. Horní konec se zapálí a sledují se charakteristiky hoření. Porovnává se doba hoření nebo délka ohořelé části tělesa s limitními hodnotami, určenými pro daný typ hoření. Za těchto podmínek se zkouší řada těles při různých koncentracích kyslíku, čímž se určí minimální koncentrace kyslíku. Aparatura pro stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla je schématicky uvedena na obrázku 1. [15]

Zkušební trubice vyrobená ze žáruvzdorného skla je upevněná v horizontální poloze na desce, kterou může být přiváděna směs plynů obsahující kyslík. Minimální doporučená výška pro trubicí je 500 ± 50 mm a průměr 75 – 100 mm. Horní vývod trubice musí být zúžen příklopnou redukcí, aby odcházející plyny měly po průchodu rychlost nejméně $90 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro snadější pozorování plamenů je vhodné použít za trubicí tmavé pozadí. [15]



Obrázek 1 – Schéma typického přístroje pro stanovení kyslíkového čísla

U samonosných materiálů se jako držák používá svorka vzdálená nejméně 15 mm od bodu, kam může dosáhnout plamen. Svorka musí mít oblé hrany, aby se omezilo turbulentní proudění protékajícího plynu.

Tlakové lahve s plynem musí buďto obsahovat kyslík a dusík v čistotě 98 % anebo stlačený čistý vzduch obsahující 20,9 % kyslíku. Zapalovací hořák s průměr (2 ± 1) mm na svém konci musí být možné zasunout do trubice tak, aby plamen dosahoval ke zkušebnímu tělesu. [15]

POSTUP PŘI STANOVENÍ KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA

Ve zkušebním zařízení se udržuje teplota okolí v toleranci $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Tělesa se před zkouškou nechávají alespoň 88 hodin kondiciovat v komoře při $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ a $(50 \pm 5) \%$ relativní vlhkosti.

Zvolí se počáteční koncentrace kyslíku, přičemž se využívá znalosti výsledků na obdobných materiálech. Jinou možností je pokus o zapálení tělesa na vzduchu a pozorování jeho chování. Hoří-li těleso rychle, zvolí se počáteční koncentrace kyslíku 18 %, hoří-li pomalu a nepravidelně, zvolí se počáteční koncentrace kyslíku 21 %. Pokud zkušební vzorek na vzduchu nemá po zapalování tendenci hořet, nastaví se počáteční hodnota koncentrace kyslíku minimálně 25 %. [15]

Zapalování se může provádět dvěma metodami. Buďto se zapálí pouze vrchní plocha zkoumaného materiálu, nebo se plamen použije i k zapálení vertikálních ploch zkušebního tělesa. Jakmile dojde k zapálení, měří se doba hoření. Doba hoření se srovnává s předepsanými hodnotami uvedenými v technické normě. Na základě měření doby hoření se “schodišťovou metodou” mění objemová koncentrace kyslíku. Kyslíkové číslo pro zkoumaný vzorek materiálu se na závěr určuje výpočtem z několika nastavených hodnot objemové koncentrace kyslíku podle pokynů v normě.

2.4.4 ČSN ISO 4589-2, PLASTY – STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI ZVÝŠENÉ TEPLOTĚ

Svým zaměřením a rozsahem se tato metoda neliší od stanovování kyslíkového čísla plastů při teplotě okolí. Kyslíkové číslo je definováno stejným způsobem. Rozdíl spočívá v možnosti stanovit kyslíkové číslo při teplotách 25 - 150°C díky topnému vynutí instalovanému do soustavy skleněných trubic. (Imitují se tak praktické podmínky použití plastů za zvýšených teplot.) [14]

2.4.5 IEC 60695 – 11– 10, ZKOUŠENÍ POŽÁRNÍHO NEBEZPEČÍ – ZKOUŠKY PLAMENEM – METODY HORIZONTÁLNÍ A VERTIKÁLNÍ ZKOUŠKY PLAMENEM 50 W

Podle této normy je možné testovat polymerní materiály o hustotě vyšší než $0,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Na zkušební těleso ve tvaru tyčinky v horizontální nebo vertikální poloze působí plamen hořáku.

Při zkoušce v horizontální poloze se měří délka části zkušební tělesa poškozená hořením nebo žhnutím a doba hoření. Z těchto údajů se určuje lineární rychlost hoření.

U těles ve vertikální poloze se měří doba dohořívání, po kterou zkušební těleso pokračuje v hoření po oddálení hořáku. [14]

2.4.6 ISO DIS 5660 – 1, ZKOUŠKY REAKCE NA OHEŇ – VÝVIN TEPLA A RYCHLOST ÚBYTKU HMOTNOSTI

Měří se množství tepla vyvinutého při hoření látky. Aby se při analýze eliminoval vliv tepelných ztrát, k množství vyvinutého tepla se dochází výpočtem založeným na základním poznatku, že při spotřebování 1 kg kyslíku se vyvine teplo odpovídající hodnotě v rozmezí $(12,4 - 13,8) \cdot 10^{-3}$ kJ.

Těleso o délce hrany 100 mm a tloušťce do 50 mm je v horizontální poloze zahříváno infrazářičem. Plynné produkty hoření jsou odváděny potrubím do digestoře. Součástí odtahu je měřicí systém, který vyhodnocuje koncentraci kyslíku, průtokovou rychlost a teplotu spalin. Současně se v průběhu testování měří úbytek hmotnosti zkoušeného materiálu. Z těchto dat se výpočtem určí vývin tepla a rychlost úbytku hmotnosti. [14]

2.5 RETARDACE HOŘENÍ PLASTŮ

Samotné plasty mají velmi nepříznivé požárně – technické charakteristiky, proto při zvyšování jejich požární bezpečnosti musíme využívat techniky retardace (snižování hořlavosti) plastů.

Retardéry hoření a způsob jejich aplikace můžeme rozdělit do tří skupin:

- aditivní retardéry jsou látky, které se přidávají spolu s jinými přísadami do polymerů za účelem vylepšení jejich vlastností,
- reaktivní retardéry jsou součástí reakční směsi při syntéze polymeru, vstupují do makromolekulárního řetězce polymeru a zůstávají v něm trvale chemicky vázány
- povrchové retardéry jsou směsi látek schopné vytvořit na povrch polymeru ochrannou vrstvu proti hoření. [14]

Požárně – technické charakteristiky termoplastů se typicky vylepšují aditivními retardéry. Hojně se využívají například **halogenové sloučeniny** (chlorované parafíny, chlorované cyklické uhlovodíky, bromované difenyloxydy), **retardéry obsahující fosfor** (červený

fosfor, organické fosfáty), **hydroxid hlinitý** $\text{Al}(\text{OH})_3$, **hydroxid hořečnatý** $\text{Mg}(\text{OH})_2$, **boritan zinečnatý** $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, **polyfosfát amonný** $[\text{NH}_4 \text{PO}_3]_n$ a **retardéry obsahující křemík** (oxid křemičitý SiO_2 + uhličitan draselný K_2CO_3).

Aditivní retardéry mívají negativní dopad na ostatní parametry polymeru, proto je nutné při vývoji hledat kompromis mezi zlepšením požární odolnosti a zachováním požadovaných elektrických, mechanických, chemických a optických vlastností.

2.6 RETARDÉRY HOŘENÍ PRO PMMA

V této kapitole uvádím nejčastěji průmyslově využívané retardéry hoření. Adicí polysiloxanu může být dosaženo hodnoty kyslíkového čísla až 33,5 %. Hydroxid hlinitý se hojně využívá jako aditivum do materiálů pro bezhalogenové aplikace v elektrotechnice. Dále bylo zjištěno, že hydroxid hořečnatý i při nižších koncentracích v materiálu (ve srovnání s hydroxidem hlinitým) mimo zlepšení požární odolnosti, omezuje i vývin kouře. Nejčastěji užívaným retardérem je červený fosfor. Jako perspektivní se jeví aplikace materiálů z řady silikonů. Bylo zjištěno, že 10 % podíl SiO_2 v objemu výrazně zlepšuje požárně – technické charakteristiky, ale zároveň nezhoršuje mechanické vlastnosti. Také se využívá kombinace oxidu křemičitého a uhličitanu draselného. [18]

Aby bylo možné zvolit nejvhodnější retardér hoření pro danou aplikaci PMMA, je nutné přesně specifikovat všechny fyzikální a chemické požadavky na výsledný materiál. Mechanismy, na jejichž principu fungují retardéry hoření a jednotlivé fáze tepelné degradace PMMA detailně popisuje publikace [19].

PMMA patří do kategorie termoplastů se zvýšenou požární odolností. Po zapálení hoří modrožlutým plamenem bez vývinu dýmu. Plamen postupuje velmi pomalu, odhořívání probíhá rovnoměrně a postupně. Hoření doprovází nasládlý esterový zápach a praskání. Odhořívá beze zbytku, neodkapává. [21]

3 TERMOGRAVIMETRIE

Termogravimetrická analýza nebo jen zkráceně termogravimetrie (TGA - ThermoGravimetric Analysis) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). [17]

Ve statické konfiguraci se posuzuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při konstantní teplotě. Platí:

$$w = f(t) \quad T = \text{konst.}$$
 (1)

Termogravimetrii v dynamickém režimu označujeme dynamický proces, kdy se zaznamenává hmotnost vzorku w (weight) v závislosti na programovaném růstu teploty:

$$w = f(t).$$
 (2)

Teplota T je u většiny dostupných přístrojů lineární funkcí času, proto můžeme psát

$$dT / dt = \theta,$$
 (3)

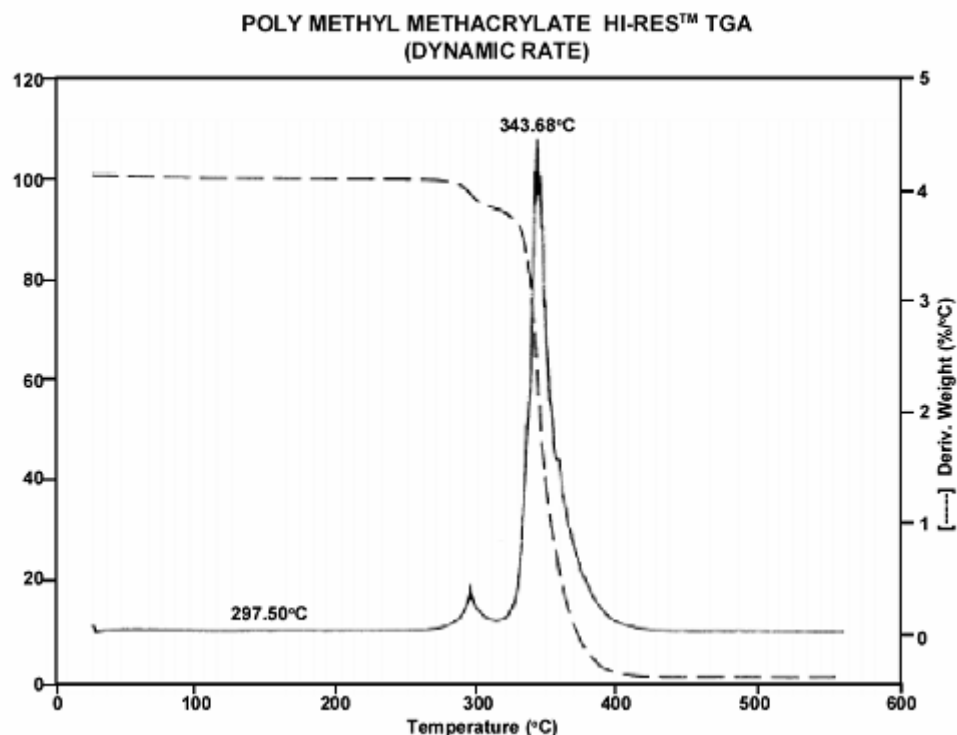
tedy

$$T = T_0 + \theta \cdot t,$$
 (4)

kde T_0 je počáteční teplota vzorku, resp. měřící cely v přístroji.

Součástí přístroje pro TGA jsou velmi přesné váhy založené na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky a tak i snadno zaznamenatelná. Konstrukční uspořádání termováh může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Konstrukce přístroje musí umožňovat práci pod definovanou atmosférou. [16]

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu však může vést k opominutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný význam. Při analýze termogravimetrických křivek je proto vždy nutné uvažovat rychlost ohřevu (jednotkou je $^{\circ}\text{C} / \text{min.}$). Výstupem sofistikovaných přístrojů je mimo termogravimetrické křivky i její první derivace označovaná jako diferenční termografie (DTG – Differential Thermogravimetric). Ta umožňuje lepší rozlišení jednotlivých procesů. Ukázka křivky dynamické termogravimetrie je spolu s její první derivací uvedena na následujícím obrázku 2. [16]



Obrázek 2 Příklad termogravimetrické křivky a její derivace pro PMMA materiál v oblasti termické degradace. [16]

Termogravimetrické křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Na osu x se vynáší čas (v min), popř. teplota (ve °C nebo K) a na osu y hmotnost (v mg nebo %). TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x , tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (dochází ke změně jeho hmotnosti). Po dosažení určité teploty obvykle nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují postupné úbytky hmotnosti. [16, 17]

3.1 VYUŽITÍ TGA V CHEMII POLYMERŮ

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv v polymerech a vlákních anebo ke stanovení aktivačních energií. Také může sloužit k vývoji nových systémů

aditiv, stejně tak i ke kontrole jejich funkce a obsahu. Jedná se především o antioxidanty, stabilizátory, UV stabilizátory, změkčovadla, retardéry hoření, plniva apod. Analýza polymerních materiálů probíhá podle technické normy ČSN EN ISO 11358 - Termogravimetrie polymerů (vydáno 1. 7. 1998).

4 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

Tato chemická analytická metoda, v anglicky psané literatuře označovaná jako EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), je principiálně založená na měření a analýze odezvy elektrochemického systému (v našem konkrétním případě gelového polymerního elektrolytu ve vodivostní cele) na sinusový signál proměnné frekvence a malé amplitudy. Měřenou veličinou může být napětí, proud anebo jiný zjistitelný signál. Pod impedanční spektroskopii spadá konduktometrie, přesněji nízkofrekvenční konduktometrie, kterou jsem využíval pro vyhodnocování parametrů připravených elektrolytů. [9]

4.1 KONDUKTOMETRIE

Spolu s dielektrimetrií jde o jednu ze základních analytických (přesněji elektrometrických) metod založených na měření impedance. Analyt se stanovuje na základě měření určité elektrické vlastnosti celého analyzovaného vzorku jako celku. Je-li touto měřenou vlastností elektrická vodivost charakterizující schopnost analyzovaného roztoku vést elektrický proud, jde o konduktometrii. Konduktometrie je označována jako neselektivní analytická metoda, protože poskytuje informace o celkovém obsahu látek v analyzovaném roztoku/gelu. [10]

Primárně je v literatuře tato analýza spojována s kapalnými analyty, při správné volbě vodivostní cely a dodržení potřebných parametrů při provádění měření je možné určovat impedanci i u gelových elektrolytů.

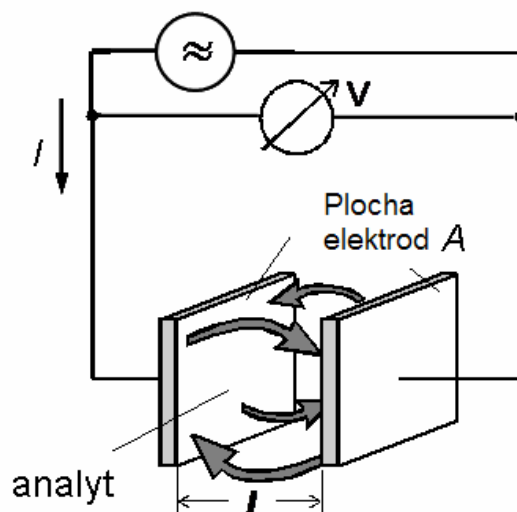
4.1.1 PRINCIP METODY

Analyzovaný vzorek je ve vodivostní (konduktometrické) nádobce mezi dvěma elektrodami, jimiž prochází konstantní elektrický proud I . Ideální vodivostní celu je možno charakterizovat náhradním obvodem, který obsahuje jedinou komponentu, odpor měřeného roztoku R . Zjištění odporu roztoku by bylo v tomto případě jednoduché: z napětí změřeného voltmetrem a z Ohmova zákona platí:

$$U = R \cdot I, \quad (5)$$

odkud lze hledanou hodnotu odporu R snadno vypočítat.

Schéma měření vodivosti je zachyceno na obrázku 3. Důležitým parametrem při konduktometrii je vzdálenost elektrod l a jejich plocha A .



Obrázek 3 – schéma měření vodivosti [10]

Náhradní elektrický obvod skutečné vodivostní nádoby je podstatně složitější. Nádobkou nemůže procházet stejnosměrný proud, pokud je napětí na elektrodách menší než napětí, při kterém se některá z komponent roztoku na jedné elektrodě oxiduje a na druhé redukuje. [10]

Řešením problému je použití střídavého elektrického proudu. Průchod střídavého proudu vodivostní nádobkou je charakterizován impedancí Z , která je rovna vektorovému součtu ohmického odporu nádoby R a kapacitní reaktance X_C ,

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2} . \quad (6)$$

Ohmický odpor je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance, a reaktance, představující příspěvek kapacity nádoby, je složka impedance frekvenčně závislá,

$$X_C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C} . \quad (7)$$

Vztah mezi napětím změřeným voltmetrem, U , a zjišťovanou impedancí je opět dán Ohmovým zákonem:

$$U = Z \cdot I . \quad (8)$$

Je-li střídavý proud konstantní, je měřené napětí přímo úměrné impedanci vodivostní nádoby s analyzovaným roztokem.

Při nízkých frekvencích střídavého proudu se na změně impedance podílejí polarizační jevy málo. Změna impedance především závisí na změně koncentrace nosičů trvalého náboje, iontů, je tedy především určována ohmickým odporem R , a je proto málo závislá na frekvenci. [10]

Teplota zásadním způsobem ovlivňuje pohyblivost iontů, nosičů elektrického proudu v elektrolytu. S rostoucí teplotou se pohyblivost zvyšuje. Proto je nutné provádět měření konduktivity za neměnných teplotních podmínek, případně změnu teploty kompenzovat tzv. teplotním koeficientem. U většiny solných roztoků se teplotní koeficient pohybuje kolem hodnoty 2% na jeden st. Celsia [11]

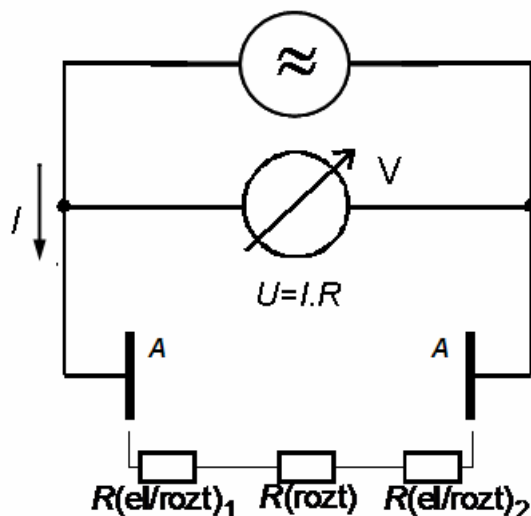
4.1.2 NÍZKOFREKVENČNÍ KONDUKTOMETRIE

Při n-f konduktometrii je podle vodivosti analyzovaného roztoku měření optimalizováno volbou frekvence střídavého proudu (řádově desetiny Hz až desítky kHz), jeho amplitudou a konstrukcí vodivostní nádoby tak, aby dominantní složkou impedance byl ohmický odpor. [10]

Na následujícím obrázku 4 je schematicky zachyceno dvouelektrodové, základní zapojení konduktometrické cely při měření vodivosti analyzovaného vzorku. Velikost měřeného napětí závisí na celkovém odporu v nádobce,

$$R = R(el / rozt)_1 + R(rozt) + R(el / rozt)_2 \quad (9)$$

Závisí tedy nejen na odporu analytu roztoku $R(rozt)$, který je analytickým signálem, ale i na stavu elektrod (možnost vzniku různých povlaků) a odporech rozhraní mezi elektrodou a roztokem $R(el/rozt)_i$.



Obrázek 4 – schéma dvouelektrodové vodivostní cely [10]

4.1.3 KONFIGURACE ELEKTROD

Kromě základního dvouelektrodového zapojení existují i varianty konduktometrických (platí to obecně i pro další elektroanalytické metody) měření se třemi, resp. čtyřmi elektrodami.

DVOUELEKTRODOVÉ ZAPOJENÍ

Používá se v případech, kdy není nezbytně nutné přesné nastavení potenciálu. Tato konfigurace s pracovní elektrodou a protielektrodou je vhodná k určení vlastností elektrolytů, jako je konduktivita, anebo k popsání parametrů pevnolátkových vzorků.

TROJELEKTRODOVÉ ZAPOJENÍ

Tato konfigurace je nejběžnější pro typická elektroanalytická měření. Třetí elektroda (referentní elektroda) se používá k přesnému určení potenciálu pracovní elektrody. Pokud není možné v absolutním vyjádření určit potenciál jedné elektrody, všechna potenciálová měření v elektrochemickém systému jsou prováděna s ohledem na referentní (srovnávací) elektrodu. Referentní elektroda by tudíž měla být reversibilní a její potenciál neměnný během prováděných měření.

ČTYŘELEKTRODOVÉ ZAPOJENÍ

Uspořádání se čtyřmi elektrodami se využívá v případě analýzy procesů vyskytujících se uvnitř elektrolytu mezi dvěma měřicími elektrodami oddělenými membránou. V této konfiguraci prochází proud mezi pracovní elektrodou a protielektrodou. Tento druh měřících cel je obvykle využíván ke studiu iontových transportů skrz membránu, případně k měření iontových, resp elektronových vodivostí. Čtyřelektrodové zapojení je také nutné u pevných materiálů s nízkou rezistivitou, kde by měl být přechodový odpor na rozhraních elektrod a materiálů co nejmenší. [9]

4.2 NÁHRADNÍ ELEKTRICKÉ OBVODY V IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPII

Každý naměřený průběh impedančního spektra elektrolytu (Nyquistův diagram) je možné nahradit vhodným náhradním elektrickým obvodem. Vliv jednotlivých prvků na zobrazený průběh impedančního spektra je naznačen dále na obrázku 5.

Hodnota elektrického odporu rezistoru R leží na reálné ose $\text{Re}(Z)$ impedančního spektra a je na kmitočtu nezávislá.

Grafickému průběhu kapacitní reaktance X_c odpovídá polopřímka rovnoběžná s imaginární osou impedance $\text{Im}(Z)$. Pro $f \rightarrow \infty$ je $X_c = 0$.

Třetí zobrazená, Warburgova impedance W , je složena ze sériové kombinace odporu R_w a kapacity C_w (R_w i C_w jsou frekvenčně závislé);

$$R_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \quad (10)$$

$$C_w = \frac{1}{A_w \sqrt{\omega}} \quad (11)$$

kde A_w je Warburgova konstanta. W představuje difúzi elektroaktivních částic k povrchu elektrody.

Konstantní fázový element CPE reprezentující nehomogenost elektrod je prvek s konstantním fázovým posuvem, který je možné vyjádřit rovnicí

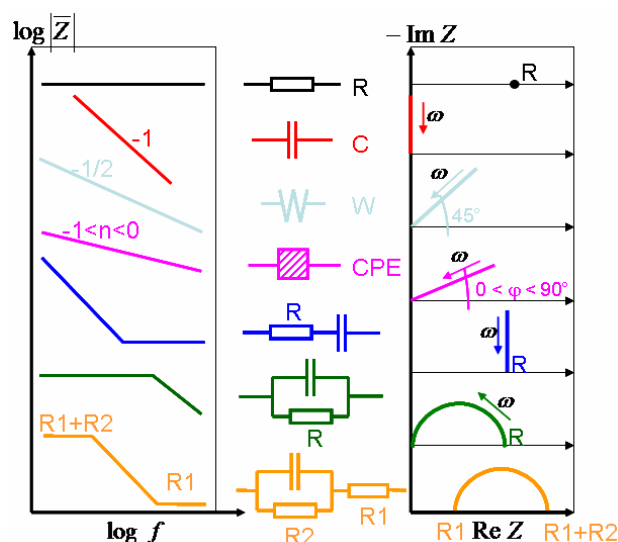
$$CPE' = Q(j\omega)^n \quad (12)$$

kde Q je absolutní hodnota a n představuje sklon polopřímky. Pro $n = 1$ se CPE chová jako kapacitor, při $n = 0,5$ jako Warburgova impedance a při $n = 0$ jako rezistor.

Impedanční spektrum sériové kombinace kapacitoru a rezistoru se od průběhu samotného kapacitoru liší pouze tím, že polopřímka rovnoběžná s imaginární osou impedance $\text{Im}(Z)$ je vzdálená od počátku o hodnotu odporu R rezistoru.

Pro paralelní kombinaci kapacitoru a rezistoru je průběhem impedančního spektra polovina kružnice na reálné ose impedance $\text{Re}(Z)$, jejíž průměr je roven hodnotě odporu R rezistoru. Pro $f \rightarrow \infty$ je $Z = 0$, pro $f \rightarrow 0$ je $Z = R$.

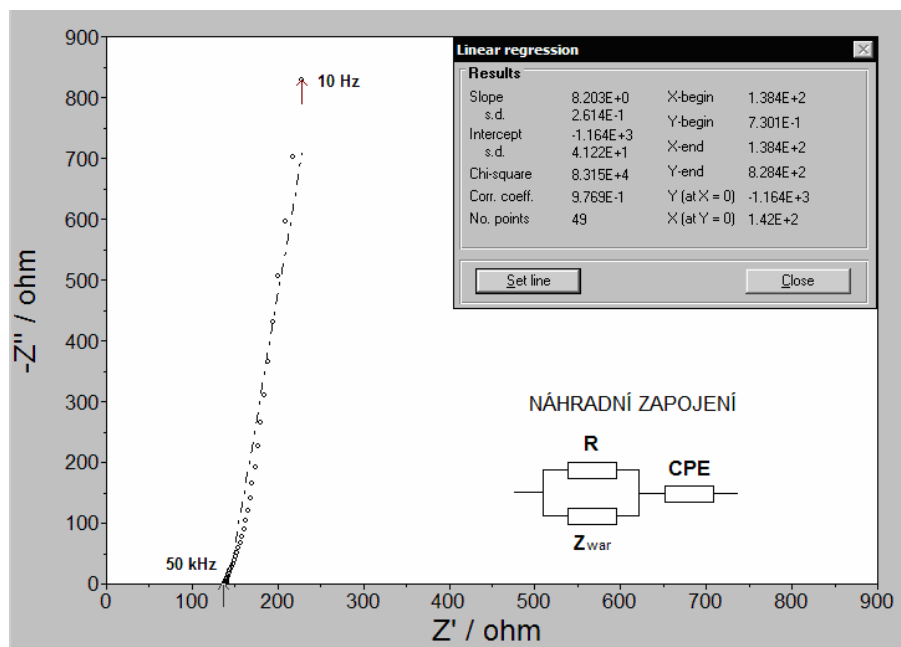
Poslední obvod představuje paralelní kombinaci kapacitoru a rezistoru, k nimž je do série připojen další rezistor. Graf průběhu odpovídá předešlému impedančnímu spektru jen s tím rozdílem, že kružnice je po reálné ose impedance $\text{Re}(Z)$ posunuta od počátku o velikost odporu R sériově řazeného rezistoru.



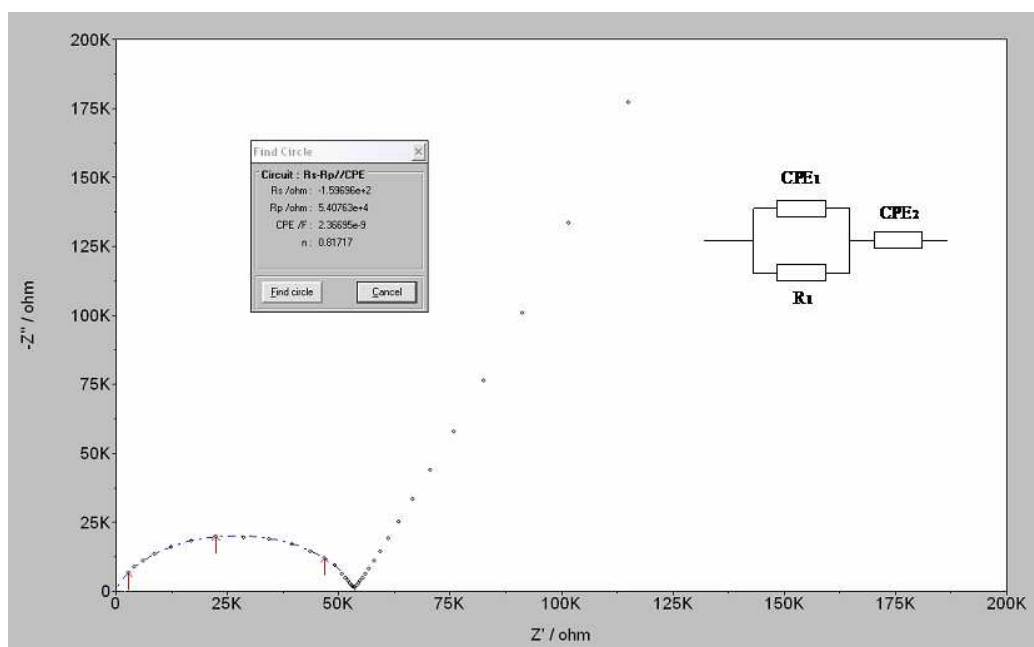
Obrázek 5 – základní elementy obvodů náhradního zapojení jejich impedanční spektra [13]

4.3 UKÁZKY KONKRÉTNÍCH PRŮBĚHŮ IMPEDANČNÍCH SPEKTER

Na následujících dvou obrázcích ukazují typické průběhy impedančního spektra kapalného elektrolytu (obr. 6) a gelového elektrolytu (obr. 7).



Obrázek 6 – impedanční spektrum aprotického kapalného elektrolytu 1M LiClO₄ v PC, určení náhradního zapojení obvodu (měřeno od 50 kHz do 10 Hz). Teplota měření 25°C. [3]



Obrázek 7 – impedanční spektrum PMMA gelového elektrolytu s obsahem 0,1M LiClO₄ v PC, určení náhradního zapojení obvodu (měřeno od 100 kHz do 1 mHz). Teplota měření 25°C. [13]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Praktickou část diplomové práce jsem rozdělil do několika celků. V první se budu věnovat přípravě gelů a související problematice. Ve druhé části představím způsoby měření a výsledky požárně – technických parametrů připravovaných gelů. Poslední část je zaměřena na vodivostní měření.

Cílem první části experimentální práce, bylo připravit vzorky gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA obsahující inorganickou lithnou sůl, sulfolan jako rozpouštědlo a případně další volitelné složky.

Na základě měření hodnoty kyslíkového čísla a termogravimetrického měření gelů je možné určit, které komponenty gelů se podílejí na zvýšení požární bezpečnosti elektrolytů.

U měření vodivosti metodou nízkofrekvenční konduktometrie jde zejména o posouzení, který vzorek s vyšší požární bezpečností zároveň vykazuje takovou míru vodivosti, aby byl použitelný v praxi jako gelový polymerní elektrolyt.

5.1 CHEMIKÁLIE PRO PŘÍPRAVU GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ

- Chloristan lithný LiClO_4 , (98%, Fluka) - 24 hodin sušený při 110°C ve vakuu
- Tetrafluoroboritan lithný LiBFO_4 , (98%, Fluka) - 24 hodin sušený při 110°C ve vakuu
- Tetramethylén sulfon – sulfolan $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$, (98%, Fluka)
- Methylmethakrylát $\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8$, (99%, Sigma-Aldrich) – destilován, skladovaný s molekulovým sítem
- PMMA prášek $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, (Sigma-Aldrich)
- 2,2'-azo bis(2-methylpropionitril) – AIBN $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$, (Sigma-Aldrich) – rekrystalizovaný
- Oxid titaničitý TiO_2 (rozměr 40 - 47 nm, Sigma-Aldrich) - 24 hodin sušený při 110°C ve vakuu
- Oxid hlinitý Al_2O_3 (rozměr 25 - 70 nm, Sigma-Aldrich) - 24 hodin sušený při 110°C ve vakuu
- Čpavková voda $\text{NH}_3(\text{aq})$ (25 - 29%, Penta)

Všechny chemikálie jsou uchovávány v přetěsněných nádobách za snížené teploty v lednici, popř. v exikátoru.

5.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A PŘÍPRAVKY

- Potenciostat Biologic VSP vybavený softwarem EC Lab (version 9.54)
- Termogravimetrický analyzátor TGA Q 500 TA-Instruments (Fakulta chemická VUT Brno, Ústav polymerů)
- Systém měděných elektrod pro elektroanalytická měření
- Analytická váha KERN
- Elektrická sušárna Memmert
- Vakuová pec Memmert
- Magnetická míchačka LAVAT MM4
- Mikropipeta BIOHIT Proline 0,5 – 5 ml
- Smršťovací olefinová fólie PARAFILM
- Separční PET fólie
- Vyrovnávací PE fólie
- PTFE forma na výrobu gelových pásků
- Injekční stříkačky s jehlou
- Tlaková Ertalyte cela

5.3 PŘÍPRAVA ELEKTROLYTŮ

Základem všech připravovaných gelových elektrolytů byl sulfolan sloužící jako rozpouštědlo lithné soli, polymerní část elektrolytu tvořil systém MMA/AIBN. Dále gely obsahovaly volitelné složky jako nanočástice, příp. práškový PMMA. Pro potřeby stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla při teplotě okolí (viz kapitola 2.4.3) jsem musel připravovat pásy elektrolytů přesně definovaných rozměrů.

5.3.1 PŘÍPRAVA PÁSKŮ ELEKTROLYTŮ

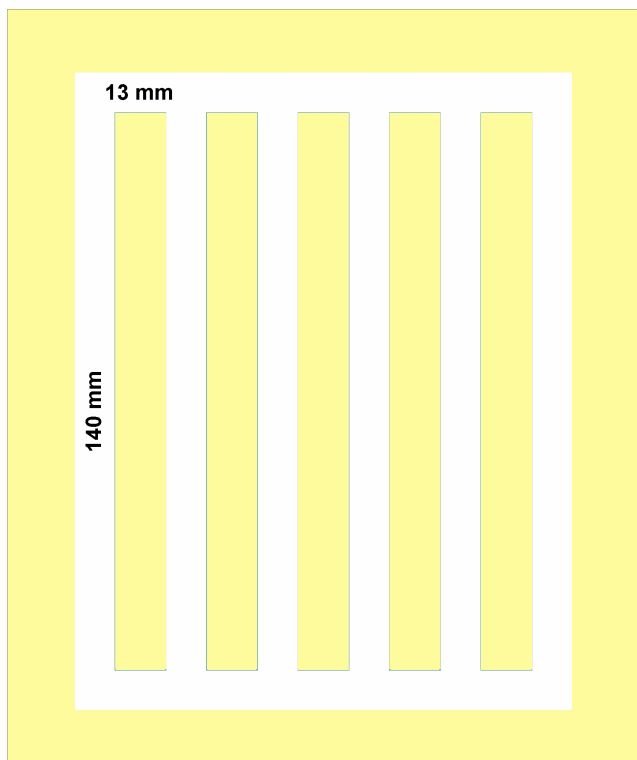
Abych vyhověl předpisům normy, musel jsem vyrábět testovací vzorky polymerních materiálů neměnných rozměrů a vždy pro konkrétní sérii neměnného složení. Pro potřeby stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla jsem potřeboval od každého složení gelu

deset testovacích pásků. Pásků jsem vyráběl více, abych ještě provádět měření metodou nízkofrekvenční konduktometrie a TG spolu s DTG analýzou.

Pásky gelových polymerních elektrolytů pro testovací zařízení v Polymer Institute Brno měly rozměry 123 x 13 x 3 mm. Tolerance rozměrů daná normou činí $\pm 0,25$ mm.

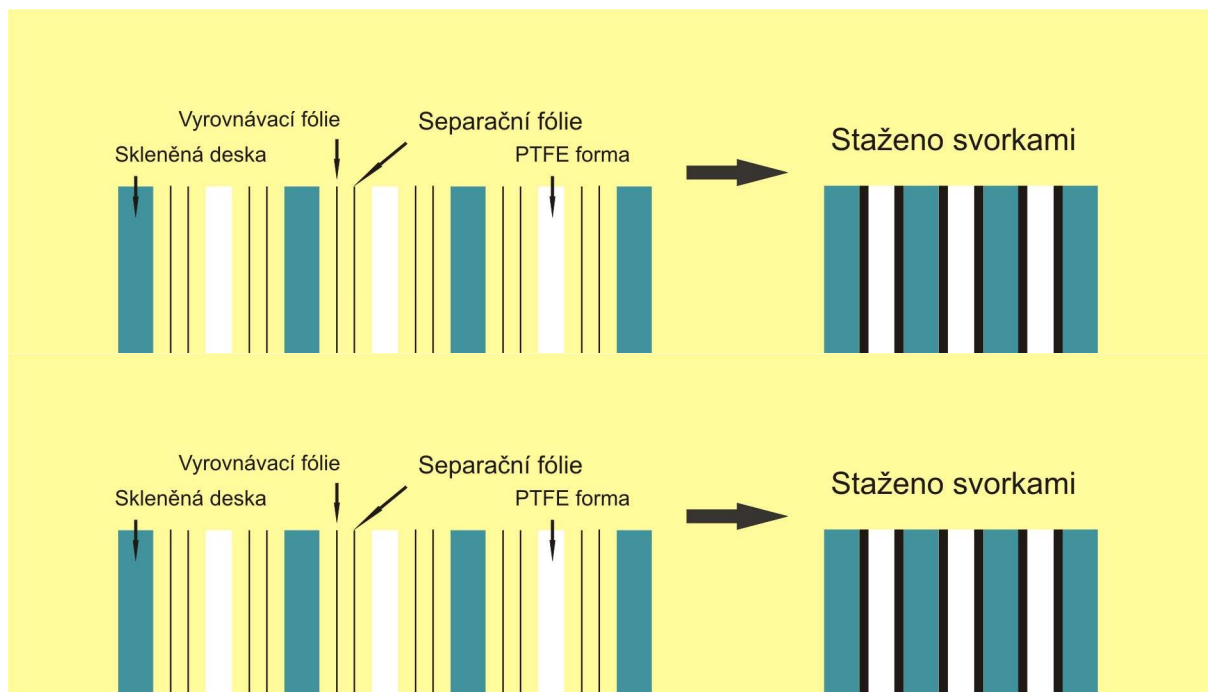
Současně používaná forma na výrobu pásků je výsledkem relativně dlouhého zkoušení vhodných materiálů na výrobu šablony, separátorů a dalších komponent, které by vyhověly požadavkům na výrobu pásků s vysokou mírou reprodukovatelnosti. Na schématickém obrázku 8 je zachycena šabona, která definovala rozměry testovacích vzorků.

Po špatných zkušenostech s materiálem PVC, jsem šablonu nechal vyrobiť z vysoce stabilního teflonu. Šířka otvorů 13 mm v šabloně tloušťky 3 mm definuje 2 rozměry pásků. Třetí rozměr je dán délkou otvoru. Původně jsem požil šablonu s otvory délky 123 mm, ale zjistil jsem, že během polymerace dochází kvůli novému uspořádání molekul k poklesu objemu elektrolytu. U vzorků bez adice nanočástic, či PMMA prášku šlo v průměru o 6 % změnu objemu vzhledem k původnímu kapalnému stavu směsi. Z výše uvedených důvodů má otvor v šabloně délku 140 mm. Vzorky jsem na předepsanou délku 123 mm oříznul lamičím nožem před stanovováním hodnoty kyslíkového čísla.



Obrázek 8 – PTFE šablona určující rozměry testovacích pásků

Celý přípravek pro přípravu gelových pásků měl sandwichovou strukturu, jak ji přibližuje obrázek 9.



Obrázek 9 – Sandwichová struktura formy na gelové pásky

Přípravek se skládal ze skleněných desek, kterými jsem svíral teflonové šablony. Mezi sklo a PTFE šablonu jsem umisťoval PET folii, která sloužila jako separátor a zamezovala tak přilepení gelů na povrch skla. PET folie je ale příliš tenká (0,01 mm), po sevření systému vrstev truhlářskými svorkami docházelo k výtoku elektrolytu z důvodu netěsnosti. Z toho důvodu jsem ještě mezi separační fólii a skleněnou desku vkládal poddajnou PE fólii tloušťky 0,08 mm. Silnější fólie vyrovnala nerovnosti na skle a teflonové formě, celý systém dokonale utěsnila. Fotografie skutečného přípravku jsou v příloze 1.

Nevýhodou tohoto řešení je velmi zdlouhavá příprava „sandwiche“ pro přípravu elektrolytů. Po každé polymerizaci v peci bylo nutné sestavu vyčistit a poté vložit důkladně vyrovnané nové fólie, aby byl povrch gelů co možná nejhladší. Použití samotné PE fólie jako separační i vyrovnávací fólie není možné. PE fólie není za zvýšené teploty v peci dostatečně chemicky odolná. PET fólie větší tloušťky je malém objemu na maloobchodním trhu nedostupná.

Šablona musela být orientována vertikálně, při zmenšování objemu gelu se tak měnil jen jeden rozměr pásky. Formu jsem také shora plnil injekční stříkačkou malými otvory v profilu teflonové šablony.

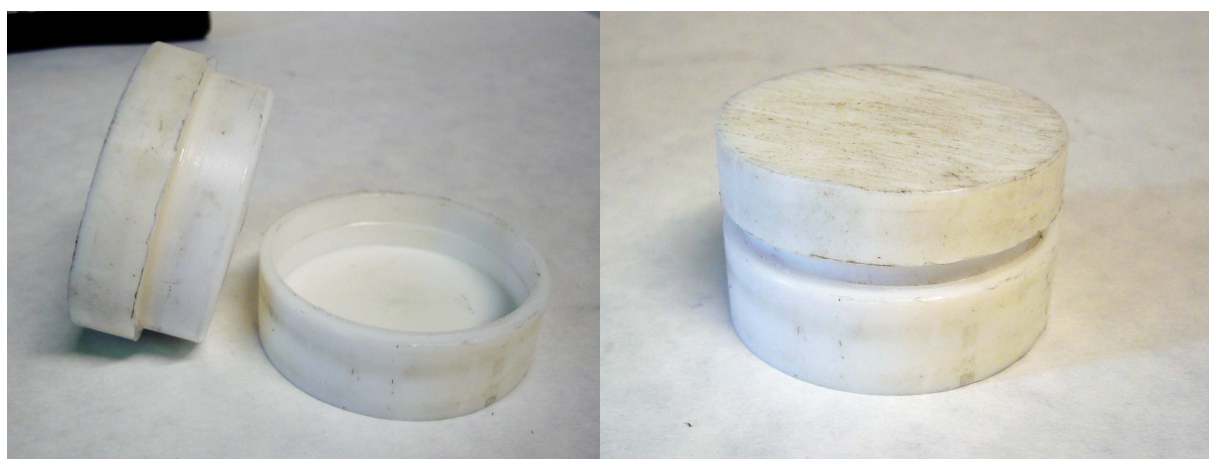
Po sevření systému svorkami došlo v peci během polymerace působením tepla a tlaku k elastické deformaci teflonu. Všechny vyjmuté vzorky polymerů měly tloušťku 2,85 mm namísto 3 mm. Tato změna rozměrů nehraje v případě stanovování kyslíkového čísla žádnou roli – jedna se změna dotkla všech vzorků a navíc norma připouští rozměrovou toleranci $\pm 0,25$ mm.

Po vyjmutí z pece jsem pásky zbavil případných přetoků, upravil jejich délku a uložil v těsných obalech do exikátoru. Omezil jsem tak výpar těkavých složek gelů, složení se v čase měnilo jen minimálně. Mohl jsem si tak dovolit komparovat vzorky různého stáří. [24]

5.3.2 VÝROBA POLYMERŮ ZA ZVÝŠENÉHO TLAKU

Při práci v laboratoři jsem zaregistroval, že pokud je elektrolyt s obsahem MMA monomeru při teplotě nad 60 °C (teplota, kdy začíná působit aktivátor polymerace AIBN), vystaven působení zvýšeného tlaku, monomer téměř okamžitě pod tlakem polymeruje.

Na základě tohoto poznatku jsem vyrobil z PET materiálu Ertalyte celu, v níž jsem nechal polymeraci probíhat za zvýšeného tlaku. Celu uvádím na následujícím obrázku 10.



Obrázek 10 – Improvizovaná přetlaková cela

Paralelně s přípravou gelových pásek jsem část směsi vlil do této Ertalytové cely. Na otvor jsem nasadil víčko, které je ve vztahu k dře s velkým přesahem. Misku jsem dokonale

uzavřel v lisu. Víčko zmenšilo objem vzduchu nad elektrolytem, vznikl tak v cele přetlak. Díky malé drsnosti povrchu styčných ploch se přetlak uvnitř nádoby udržel. Během polymerace bylo víčko proti vyklouznutí zajištěno svorkou.

5.3.3 SLOŽENÍ ELEKTROLYTŮ, PŘÍPRAVA V LABORATOŘI

Na příkladu vzorku 1M LiClO₄ v sulfolanu + MMA + 7,17 hm. % Al₂O₃ gelu o objemu kapalně složky 60 ml uvedu způsob, jakým jsem postupoval při určování množství jednotlivých komponent polymerních gelových elektrolytů. Objem kapalin a rozpustných složek: **60 ml**

Poměr kapalného elektrolytu k polymerní části gelu: **1:1,5**¹

$$\text{Objem MMA: } \frac{60 \text{ ml}}{1+1,5} \cdot 1,5 = 36 \text{ ml}$$

$$\text{Objem sulfolanu s rozpuštěnou solí LiClO}_4: \frac{60 \text{ ml}}{1+1,5} \cdot 1 = 24 \text{ ml}$$

Výpočet hmotnosti rozpouštěné soli je založen na rovnici

$$M_r \cdot V \cdot c = m, \quad (13)$$

kde M_r je molekulová hmotnost rozpouštěné látky, V reprezentuje objem vzniklého roztoku, c je koncentrace roztoku a m představuje hmotnost rozpouštěné látky.

LiClO₄ má hmotnostní číslo **106,39**, dosazením do vzorce dostaneme:

$$106,39 \cdot 0,024 \cdot 1 = 2,553 \text{ g} \quad (14)$$

Abychom tedy dosáhli jednomolárního roztoku LiClO₄ o objemu 24 ml, musíme do rozpouštědla vložit 2,533 g lithné soli.

Objem V lithné soli o hmotnosti $m = 2,533 \text{ g}$ při známé hustotě $\rho = 2,428 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ činí:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,533}{2,428} = 1,052 \text{ ml} \quad (15)$$

Kapalný elektrolyt o objemu **$V = 24 \text{ ml}$** tedy vytvoříme rozpouštěním **2,533 g** lithné soli ve $(24 - 1,052) = \mathbf{22,948 \text{ ml}}$ sulfolanu.

¹ Tento poměr jsem vyhodnotil jako vhodný ve své předešlé práci. Jde o kompromis mezi iontovou vodivostí a tepelnou odolností. Všechny připravené vzorky jsou s tímto poměrem komponent.

Iniciátor AIBN přidávám v množství 0,005 g na 1 ml kapalného elektrolytu², hmotnost m_{AIBN} je tedy rovna $m_{\text{AIBN}} = 24 \cdot 0,005 = \mathbf{0,12 \text{ g}}$.

Celková hmotnost 60 ml směsi činí³:

$$\begin{aligned} &2,533 \text{ g LiClO}_4 \\ &+ (22,948 \cdot 1,261) \text{ g sulfolanu} \\ &+ (36 \cdot 0,936) \text{ g MMA} \\ &+ 0,12 \text{ g AIBN} \end{aligned} = \mathbf{66,258 \text{ g}}$$

Poslední komponentou gelu je nanosorbent Al_2O_3 , jeho množství volím 7,17 hm. % k celkové hmotnosti polymerního elektrolytu.

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 66,258 \cdot \frac{7,17}{92,83} = 5,118 \text{ g} \quad (16)$$

Kádinku se sulfolanem a MMA jsem umístil s magnetickým míchátkem na míchačku a za stálého míchání jsem přisypal nanočástice a na závěr aktivátor polymerace.

Výslednou směs jsem nechal 15 minut míchat na magnetické míchačce, aby došlo k dokonalému rozpuštění LiClO_4 v sulfolanu a rovnoměrnému rozptýlení zesíťovadla AIBN. Míchanou směs v kádince jsem přetěsnil parafilmem, abych omezil vnikání vzdušné vlhkosti a tím i změnu parametrů připravovaného gelu.

Do značné míry tento problém s parazitní vlhkostí řeší následná polymerace v peci za zvýšené teploty, kdy se voda z utvářeného gelu vypaří. Teplotní průběh v peci (dříve ověřený na vzorcích v petriho miskách) pro úplné zesíťování MMA začínal na 60°C a postupně během čtyř hodin rostl až na hodnotu 80°C.

5.3.4 PŘEHLED HLAVNÍCH SKUPIN PŘIPRAVENÝCH GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ

Gel 1: 1M LiClO_4 + MMA + AIBN

Gel 2A: 1M LiBF_4 + MMA + AIBN

Gel 2B: 1M LiBF_4 + MMA + AIBN – připraveno pod zvýšeným tlakem

Gel 3A: 1,5M LiBF_4 + MMA + AIBN

² Platí pro všechny připravované vzorky

³ ($\rho_{\text{MMA}} = 0,936 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Sulfolanu}} = 1,261 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.)

Gel 3B: 1,5M LiBF₄ + MMA + AIBN – připraveno pod tlakem

Gel 4A: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % Al₂O₃

Gel 4B: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % Al₂O₃ – připraveno v prachovce

Gel 5: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % TiO₂

Gel 6A: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN – Petriho miska

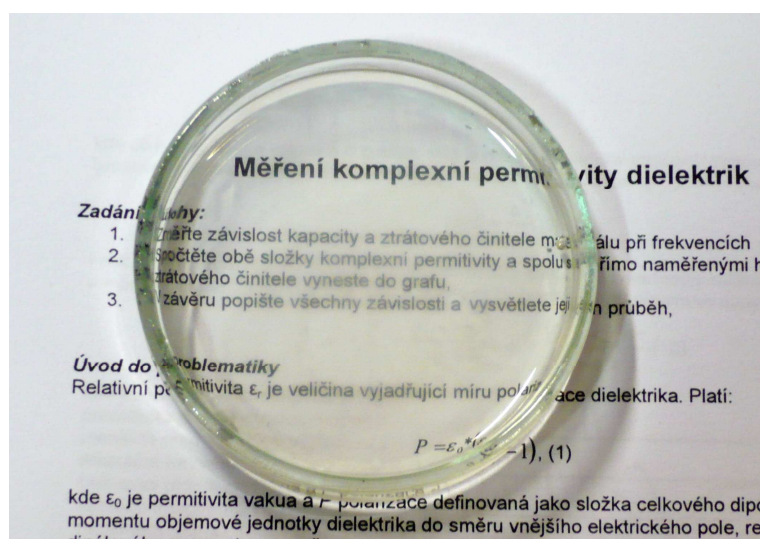
Gel 6B: 1,5M LiClO₄ + MMA + AIBN – Petriho miska

Gel 7: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 10 hm. % PMMA prášku – Petriho miska

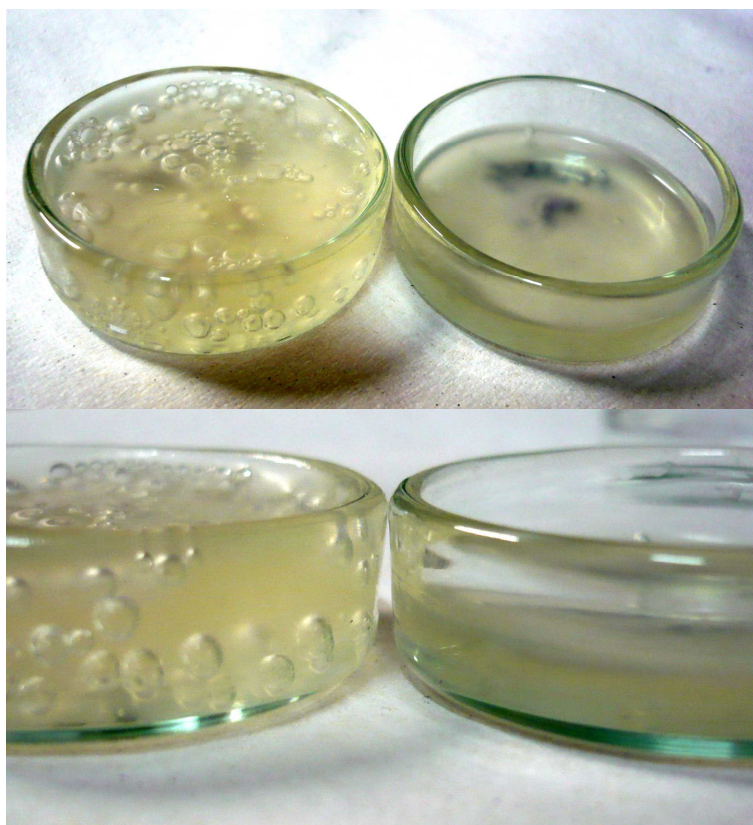
Gel 8: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 20 hm. % PMMA prášku – Petriho miska

Pokud je na řádku dovětek Petriho miska, jedná se o gel připravený pouze v Petriho misce, nevznikla varianta v teflonové šabloně.

Všechny gely po vytvrzení měly mírně mastný povrch, což bylo způsobeno obsahem rozpouštědla sulfolanu. Litná sůl LiClO₄ způsobovala barevný nádech gelu do žluta. Polymerní elektrolyty v tenkých vrstvách byly plně průsvitné se zcela hladkým povrchem a bez bublin (viz obrázek 11). U gelů připravených pomocí šablony se v objemu elektrolytu vždy objevovaly bubliny plynného dusíku. Problém s bublinami uvnitř gelového elektrolytu se týkal i vzorků v Petriho miskách, pokud tloušťka gelu přesáhla kritickou hodnotu cca 2 mm. Srovnání gelů stejného složení, ale jiné tloušťky je na obrázku 12.



Obrázek 11 – Průsvitný elektrolyt bez bublin

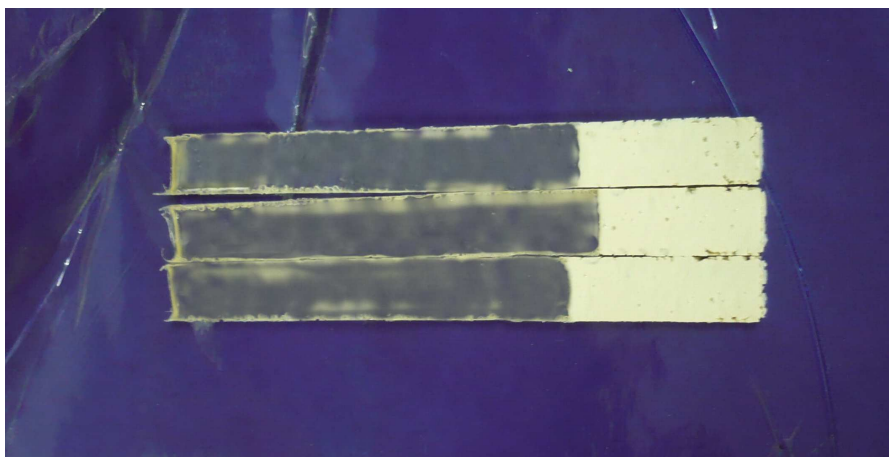


Obrázek 12 – Gel 7 – 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 10 hm. % PMMA srovnání nehomogenity v objemu elektrolytu při rozdílné tloušťce materiálu v misce

Na základě znalostí, že přítomnost nanočástic v gelových polymerních elektrolytech s obsahem lithných solí podporuje vyšší konduktivitu těchto materiálů, jsem se rozhodnul pro adici nanosorbentů Al₂O₃ a TiO₂. Zároveň je také zaznamenáno posunutí bodu vzplanutí u kapalných elektrolytů po adici nanosorbentu TiO₂. [25,26]

Nanosorbenty v gelových páscích velmi rychle sedimentovaly. Rychlost sedimentace byla vyšší než rychlost polymerace, proto vždy částice klesly na dno formy. Na (horizontálně natočeném) obrázku 13 je možné si všimnout vysoké míry sedimentace nanočástic. V rámci sedimentu bylo rozložení nanočástic homogenní.

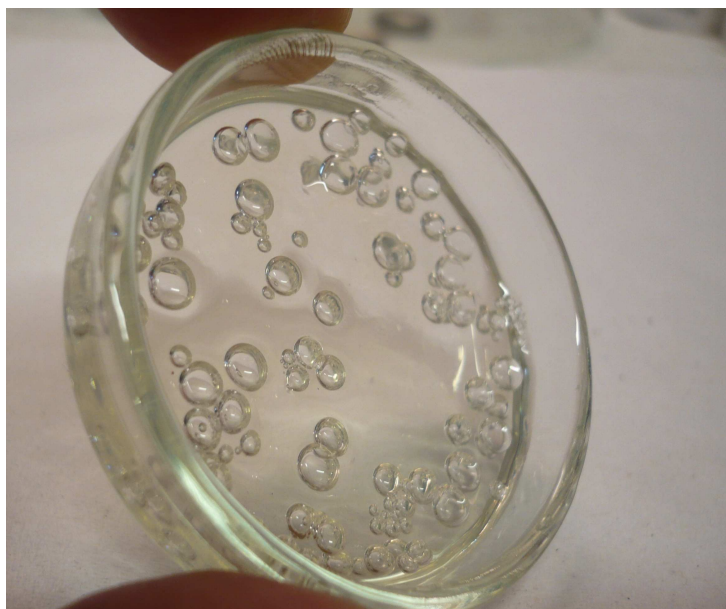
Vzorky polymerních elektrolytů připravené v cele s přetlakem byly tužší, lépe odolávaly vniku ostrých předmětů. Vyskytovalo se u nich i přes větší tloušťku materiálu menší množství bublin.



Obrázek 13 – Gel 5 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % TiO₂, výrazná sedimentace nanočástic na dno formy (Kontrastní pozadí, natočeno o 90°)

Adicí práškového polymeru PMMA do systému elektrolytu jsem se snažil vytvořit strukturu podobnou gelům na bázi Superacrylu a zajistit tak další zvýšení vodivosti oproti gelovému systému MMA/AIBN. [25]

Práškový polymer pravděpodobně přispíval ke zvýšení viskozity směsi, gel 8 s 20 hm. % PMMA prášku se během tuhnutí, jak je vidět na obrázku 14, celkově zdeformoval.



Obrázek 14 – Gel 8: 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 20 hm. % PMMA prášku – deformace povrchu během polymerace

5.4 KOMPONENTY ELEKTROLYTŮ

5.4.1 SULFOLAN

Jedná se o jedno z nejběžnějších sulfonových komečně dostupných rozpouštědel. Sumárním vzorcem můžeme tuto bezbarvou kapalinu s bodem tuhnutí 27.5 °C zapsat jako $C_4H_8O_2S$. Toto aprotické rozpouštědlo je silně polární, a má vysokou hodnotu relativní permitivity (43,4), což je důležitý parametr při výrobě gelových polymerních elektrolytů. Vysoká permitivita je podmínkou snadné tvorby iontů v roztoku.

Sulfolan má cca 2,5 krát nižší tekutost ve srovnání s dříve hojně používaným rozpouštědlem propylenkarbonátem. Kvůli této vlastnosti vykazují gely se sulfolanem horší vodivostní charakteristiky. Naopak z hlediska požární bezpečnosti je sulfolan vhodnější. Teplota vzplanutí je 165°C, teplota vznícení dosahuje hodnoty 528 °C. Do 220 °C vykazuje sulfolan vysokou teplotní stabilitu. Za touto teplotou se začíná rychle rozpadat. Produktem rozpadu je tmavý polymer a SO_2 . [20]

5.4.2 POLYMETYLMETAKRYLÁT

PMMA patří mezi nejvýznamnější představitele termoplastů. Jde o ester kyseliny metakrylové. Funkčním vzorcem zapisujeme $(-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-)_n$. Tento amorfnní polymer má lineární strukturu a vykazuje ataktické⁴ vlastnosti. Je čirý i ve velkých tloušťkách, propouští i UV záření. [21]

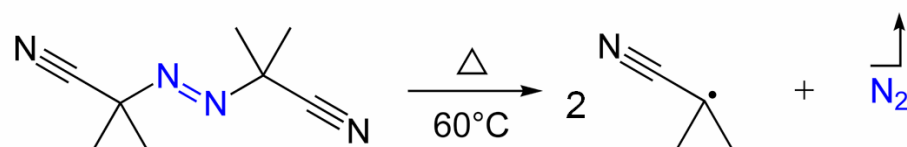
Teplota skelného přechodu PMMA činí 106 °C, pro odlévané polotovary až 115 °C. Teplota měknutí podle se pohybuje závislosti na hodnotě střední molární hmotnosti od 84 do 111 °C. Z toho vyplývá, že PMMA patří mezi termoplasty s dobrou teplotní odolností. Výrobky lze dlouhodobě používat až do teplot 70-100 °C. Teplota tání se pohybuje mezi 130 a 140 °C. Rozklad polymeru nastává při teplotě 190 °C. [22]

5.4.3 INICIÁTOR POLYMERACE AIBN

Působením tepla se molekula iniciátoru azobis2-methylpropionitrilu – $C_8H_{12}N_4$ rozloží na dva radikály 2-cyanoprop-2-yl a plynnou molekulu dusíku N_2 . Radikály v zahřívané směsi zahájí polymerizaci monomeru methyl metakrylátu $C_5O_2H_8$. Pokud polymerizující směs obsahuje vyšší množství iniciátoru, než je nezbytně nutné k dokonalému zasítování, v objemu

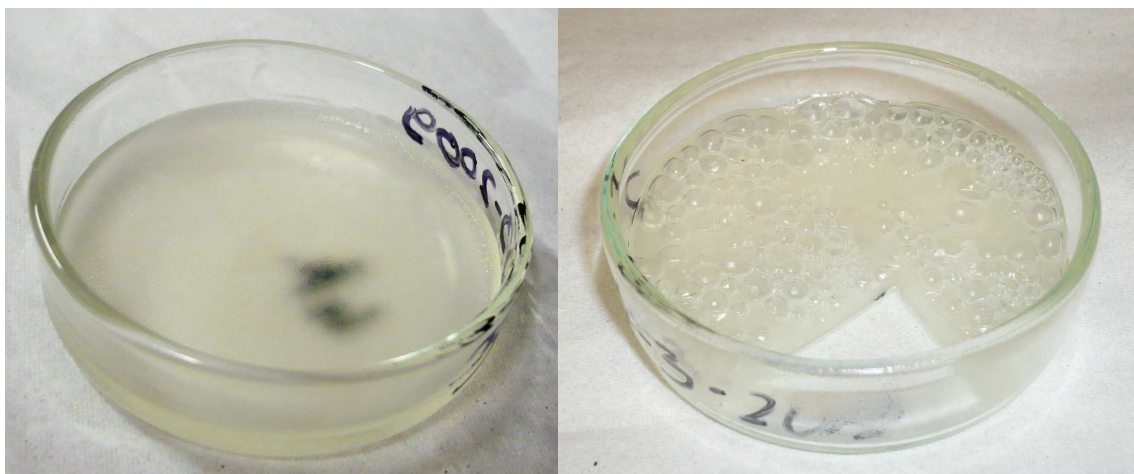
⁴ Ataktický polymer má metylové skupiny nepravidelně uspořádány vzhledem k rovině proložené řetězcem. (Jde o vlastnost struktury polymeru.)

gelu zůstanou uvězněny molekuly plynného dusíku, „parazitního“ produktu rozkladného procesu AIBN (viz obrázky 15 a 16).



Obrázek 15 – Rozklad aktivátoru polymerace AIBN v peci při teplotě nad 60°C. Plynný dusík zůstává v gelu ve formě bublin. [12]

Experimentálně jsem optimální množství iniciátoru stanovil na hodnotu 5 mg na 1 ml kapalného elektrolytu.



Obrázek 16 – Srovnání gelů s obsahem 5 a 20 mg AIBN na 1 ml kapalného elektrolytu. [23]

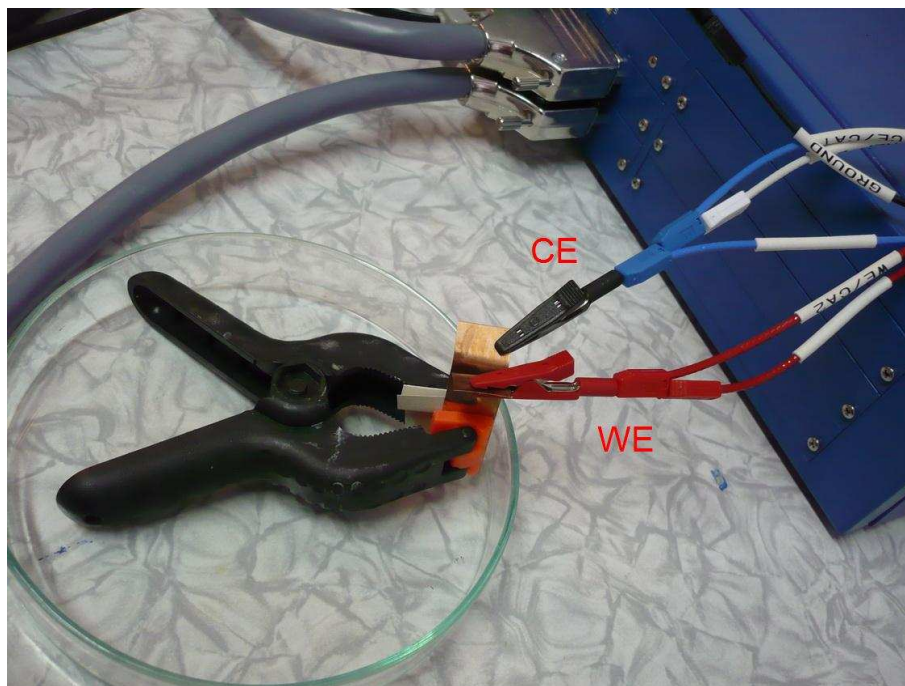
5.5 NÍZKOFREKVENČNÍ KONDUKTOMETRIE

Připravený gel jsem buď vyjmul z Petriho misky, vyřízl z něj obdélníkový vzorek, nebo jsem uříznul část pásku připraveného pomocí šablony. U vzorku jsem před jeho vložením mezi elektrody a samotným začátkem měřicí procedury na potenciostatu musel pomocí posuvného měřidla určit tloušťku l a plochu a gelu pro následné určení konduktivity κ .

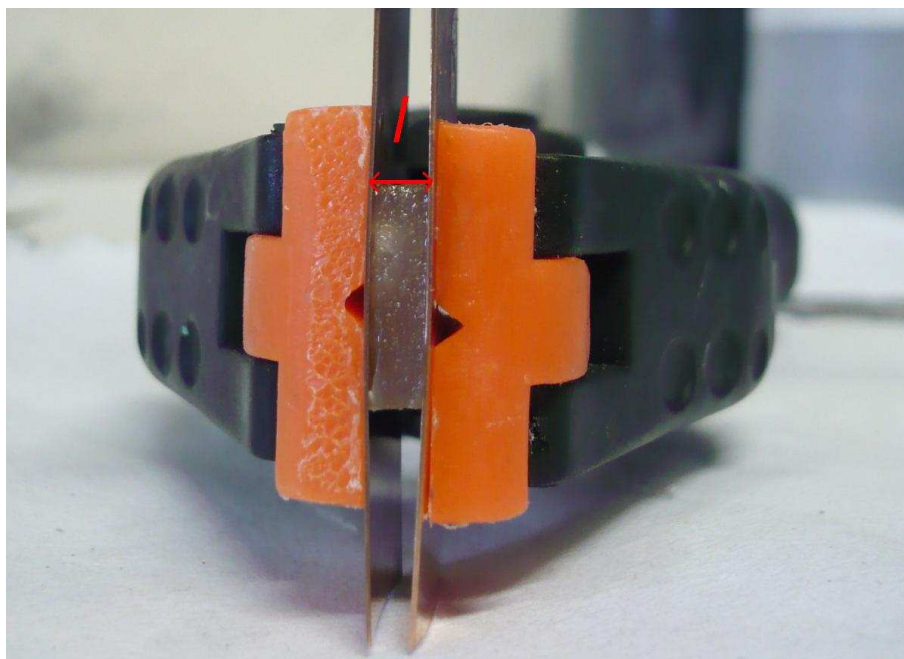
Měděné elektrody jsem kvůli minimalizaci odporu na rozhraní gel – měď před vložením každého nového vzorku zbavoval oxidů pomocí čpavkové vody a následně je omýval isopropylalkoholem a destilovanou vodou.

5.5.1 PARAMETRY MĚŘÍCÍHO PROCESU

Parametry pro n-f konduktometrii na potenciostatu AVS byly následující: Metoda EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), frekvenční rozsah 1 MHz - 500 mHz v 38 krocích, amplituda zkušebního napětí $U_{pp} = 20$ mV, dvoelektrodové zapojení (viz obrázek 17), konstantní laboratorní teplota. V improvizované vodivostní cele zachycené na obrázku 18 byly elektrody ke gelu přitisknuty stálou silou vyvolanou truhlářskou svorkou. Díky dodržení všech těchto základních parametrů jsou výsledky vodivostních měření komparovatelné.



Obrázek 17 – dvoelektrodové zapojení vodivostní cely při NF konduktometrii. CE – protielektroda, WE – pracovní elektroda



Obrázek 18 – detail vodivostní cely, parametr l – vzdálenost měděných elektrod

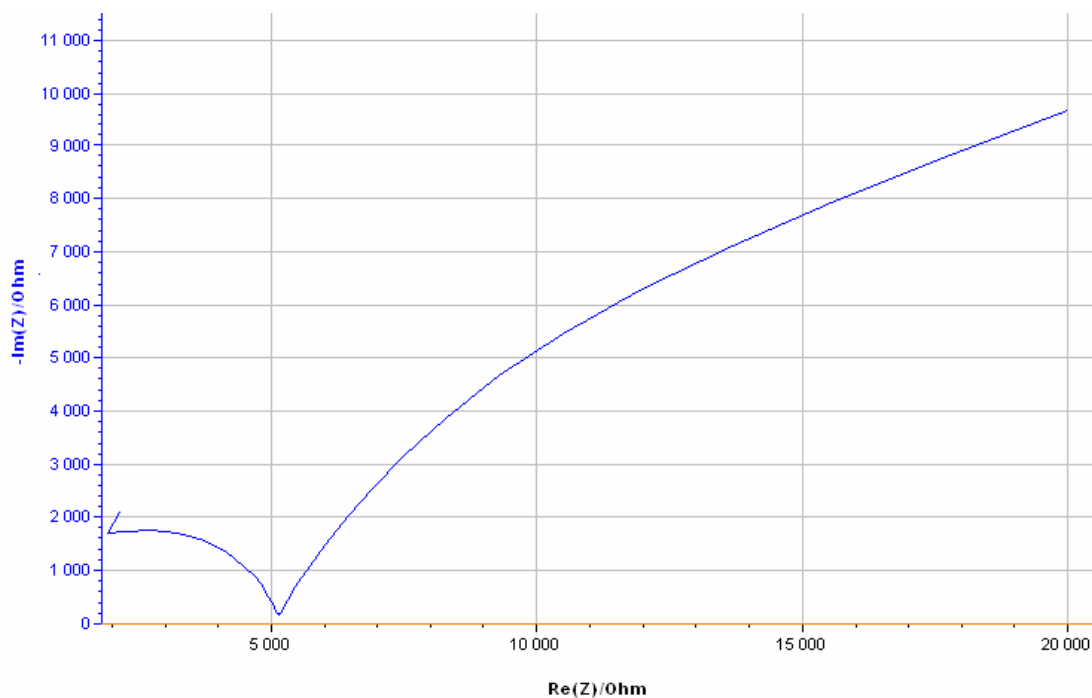
5.5.2 VÝPOČET κ , KONDUKTIVITY JEDNOTLIVÝCH GELŮ

Celkový odpor R vodivostní cely se skládá z odporu elektrolytu a odporů na rozhraní gel-elektroda. Směrodatnou vlastností analyzovaného polymerního elektrolytu je jeho konduktivita κ . Tu jsem určoval výpočtem, který vycházel ze znalosti vztahu pro vodivost G :

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l}$$

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (17)$$

kde A/l označuje podíl měřené plochy elektrolytu a vzdálenosti přiložených elektrod. Hodnotu odporu R jsem zjišťoval na křivce průběhu impedančního spektra gelu v oblasti vysokých frekvencí v programu EC Lab dodávaném k potenciostatu. Ukázka průběhu impedančního spektra 1M PMMA gelu 7 s obsahem 10 hm. % práškového PMMA je na následujícím obrázku 19. V oblasti vysokých frekvencí jsem prokládal křivku lineárou. Průnik prokládané křivky s reálnou osou na Nyquistově grafu je roven odporu R systému elektroda-gel-elektroda. Uvažujeme, že získaný odpor je hodnota pro samotný gel.



Obrázek 19 – impedanční spektrum gelu 7 v programu EC Lab

Příklad výpočtu konduktivity κ pro vzorek 1M PMMA gelu 7 s obsahem 10 hm. % práškového PMMA o celkovém odporu $R = 5160 \, \Omega$:

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{A}{l} \\
 \kappa &= \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \\
 \kappa &= \frac{1}{5160} \cdot \frac{0,00285}{0,000298} \, S \cdot m^{-1} \\
 \kappa &= 0,0186 \, mS \cdot cm^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Všechny průběhy impedančních spekter měřených gelů jsou uvedeny v příloze 2 na konci diplomové práce.

5.6 STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA PŘI TEPLOTĚ OKOLÍ

Zkušební vzorky gelových polymerních elektrolytů dodaných k otestování do Polymer Institute Brno patří do kategorie zkušebních těles č. IV. Dle definice se jedná o samonosné výlisky nebo desky pro elektrotechniku.

5.6.1 PARAMETRY MĚŘENÝCH VZORKŮ

Konkrétní parametry zkušebních těles byly dle zadání Polymer Institute tyto:

- rozměry 123 x 13 x 3 mm s tolerancí $\pm 0,25$ mm (předepsáno normou)
- deset kusů
- čistý, rovný povrch.

Po vyjmutí z formy jsem upravil okraje připravených polymerních pásků, začistil přetoky z formy a každý kus zkrátil na předepsaných 123 mm. Požadavek na homogenní povrch jsem nemohl splnit kvůli bublinám v celém objemu elektrolytu.

Všechny zkušební pásky byly uchovávány v přetěsněných obalech umístěných v exikátoru. Nedochozelo tak k odparu těkavých složek gelových elektrolytů, a tedy ke ztrátě hmotnosti a změnám ve složení. [24]

Při hodnocení zkušebních těles typu IV, připravených z kteréhokoli PMMA odlitku bez aditiv, by měla průměrná hodnota ze tří stanovení kyslíkového čísla tohoto materiálu ležet s 95 % spolehlivostí v intervalu $(17,3 \pm 0,2)$. [15]

Testoval jsem pouze 4 vzorky gelů (gely 1, 2A,3A a 7), důvodem byla vysoká finanční náročnost těchto testů.

5.7 TERMOGRAVIMETRICKÁ MĚŘENÍ, TGA A DTG

Termogravimetrická analýza a diferenční termografie byly provedeny na Ústavu polymerů Fakulty chemické. Měření probíhalo na Termogravimetrickém analyzátoru TGA Q 500.

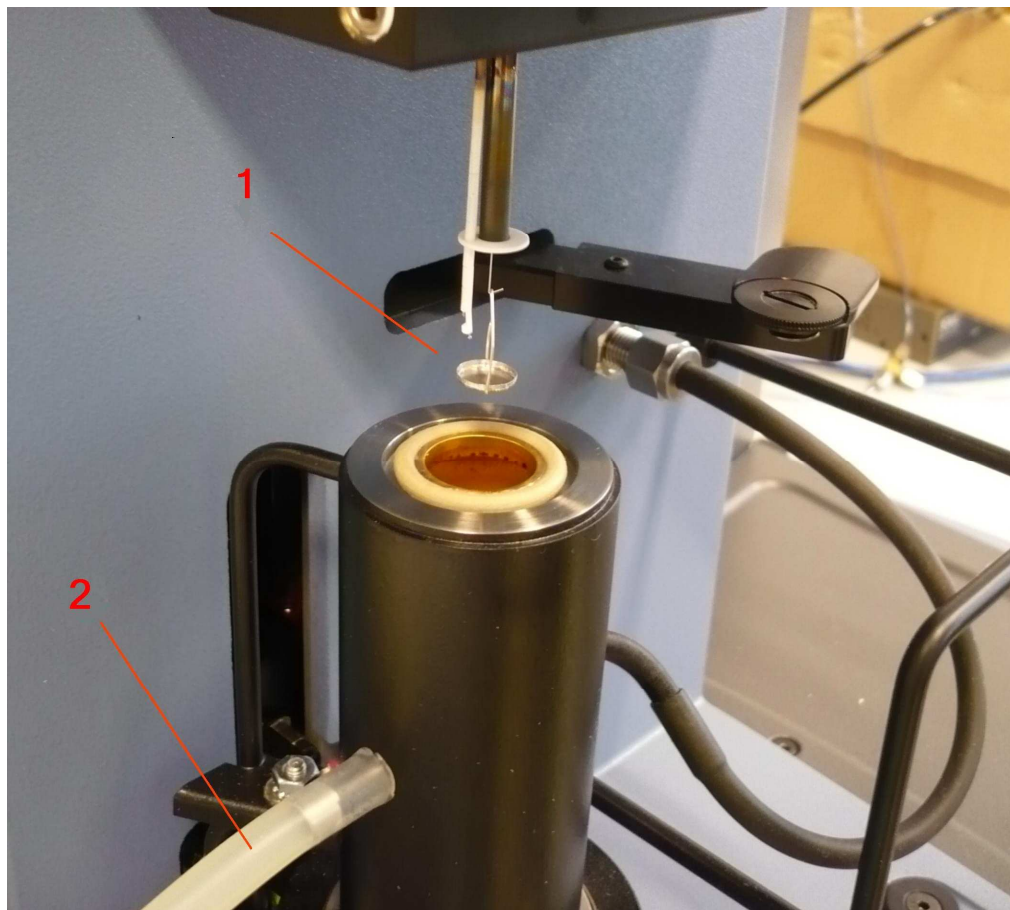


Obrázek 20 – Termogravimetrický analyzátor TGA Q 500

5.7.1 PROCES MĚŘENÍ

Malý kousek gelu o hmotnosti řádově mg byl po kalibraci vah v přístroji vložen na platinovou pánvičku. Poté vjela zavěšená pánvička do tubusu s ohřevem (viz obrázek 21). Sledovanou veličinou je změna (pokles) hmotnosti analyzovaného vzorku s rostoucí teplotou. Dále je vyhodnocena první derivace změny hmotnosti. Na diferenčních gravimetrických průbězích je možno velmi rychle poznat rychlost změny hmotnosti. Protože jde při analýze o kinetický proces, je nutné uvádět rychlost ohřevu. V tomto případě byla nastavena rychlost ohřevu na hodnotu $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, rozsah teplot byl od počáteční teploty v přístroji (cca $30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

do 550 °C. Výhodou tohoto měření je fakt, že nerovný povrch, či bubliny výsledek měření neovlivní.

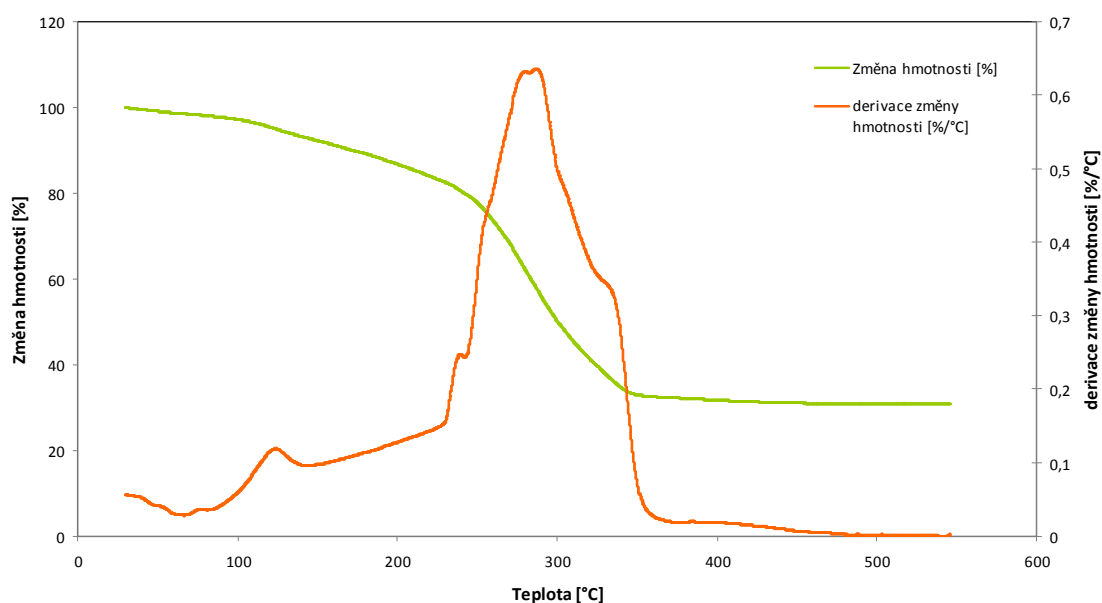


Obrázek 21 – Termogravimetrický analyzátor TGA Q 500, detail
1 – zavěšená pánvička se vzorkem. 2 – odvod spalin z tubusu.

Průběhy termigravimetrických a diferenčních gravimetrických křivek všech měřených elektrolytů jsou v příloze 3.

5.7.2 INTERPRETACE NAMĚŘENÝCH PRŮBĚHŮ

Termogravimetrická křivka naznačuje pokles hmotnosti s rostoucí teplotou. První peak na diferenční gravimetrické křivce označuje místo, kde došlo k odpaření všech lehce vázaných těkavých látek. K tomuto jevu došlo při 108,9 °C, odpařilo se 3,5 hm. % materiálu. Celkově se z materiálu odpařilo 18,6 hm. % těkavých látek. První velký peak degradace je na teplotě 236,3 °C.



Obrázek 22 – TGA a DTG pro Gel 5 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % TiO₂ – sediment u dna s koncentrací 23 hm. %

6 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ PRÁCE

Sulfolan i přes svojí nižší tekutost oproti propylenkarbonátu vykazuje podstatně lepší tepelnou odolnost, proto by bylo vhodné ho dále v pokusech s požárně odolnými elektrolyty používat.

Varianta přípravy MMA + AIBN vychází z poznatku, že tento systém má, narozdíl od polymerů na bázi Superacrylu, širší potenciálové okno. Dále je povrch MMA/AIBN polymeru hladší, kompaktnější = lepší požární odolnost.

BUBLINY V OBJEMU ELEKTROLYTU

Problematiku bublin v polymerní síti PMMA by se pravděpodobně dalo vyřešit zvýšením teploty polymerizačního procesu až nad hodnotu 106 °C – hodnotu skelného přechodu. V prostorovém uspořádání molekul termoplastického polymethylmetakrylátu by mělo dojít ke změně. Navíc pohyblivost atomů v rámci makromolekulárních řetězců a také pohyblivost řetězců navzájem se s teplotou zvyšuje. S rostoucí teplotou také dále roste tekutost sulfolanu. Příprava tlustých vrstev polymerů ve vakuové peci problém s bublinami neřeší.

SEDIMENTACE NANOČÁSTIC

S jevem sedimentace nanočástic se potýká každý řešitelský tým. Důležité je lépe porozumět mechanismům sedimentace dispergovaných nanosorbentů. Jedním z možných řešení je aplikace povrchově aktivního činidla, které by sedimentaci nanočástic před vznikem polymerní struktury gelu zabránilo.

Při výrobě tlusté vrstvy polymeru v polymeru v prachovce jsem průběžným protřepáváním lahvičky během procesu gelace dosáhnul rovnoměrného rozptýlení nanočástic v elektrolytu. Na základě tohoto poznatku navrhuji postavit rotující teflonovou formu na pásy polymerů. Při rychlostech rotace, kdy ještě nebude docházet k hmotnostní separaci složek elektrolytu, by mělo být možné dosáhnout tak rovnoměrné disperze částic.

VODIVOST POLYMERŮ

Horší konduktivita ve srovnání s polymery obsahujícími propylenkarbonát je očekávaná (U rozpouštědel s takto velkou relativní permitivitou hraje hlavní roli viskozita, a ta je u PC asi 2,5 krát nižší.).

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo hledání nových možností přípravy gelových polymerních elektrolytů se zvýšenou požární bezpečností a rozšíření znalostí v oblasti gelových elektrolytů.

Teoretická část představující požárně – technické zkoušky polymerů v malém měřítku může sloužit jako vodítko při realizaci zkoušek hořlavosti již ne formou externích dodávek, ale přímo na Ústavu elektrotechnologie. Teoretické informace v této práci společně s uvedenou literaturou slouží jako dobrý základ pro porozumnění dějů odehrávajících se uvnitř elektrolytů. Seznamuji s analytickými metodami, které zatím nejsou na Ústavu elektrotechnologie při hodnocení materiálů běžně využívány.

Praktická část této diplomové práce se zabývala řešením nových problémů souvisejících s přípravou polymerních gelových elektrolytů přesně zadaných rozměrů. Pozornost byla věnována jednak problematice s úbytkem objemu během polymerace vzorků a také byly předloženy návrhy řešení sedimentace nanosorbentů a zachytávání bublin v objemu silných vrstev gelů.

Dále byl zhodnocen vliv komponent gelů na požárně – technické parametry vzorků. Toto hodnocení bylo provedeno v souvislosti s elektrickými vlastnostmi gelů zjištěnými elektroanalytickými metodami jak v rámci této diplomové práce, tak i v rámci dřívějších prací zabývajících se gelovými polymerními elektrolyty.

Dosavadní výsledky naznačují, že práce v oblasti gelových polymerních elektrolytů není úzce specializovaná záležitost. Je nutné spolupracovat s odborníky a využívat jejich poznatků z jiných oblastí vědy.

Tuto tematickou oblast považuji za velmi perspektivní jak z hlediska samotné výzkumné práce, tak z hlediska uplatnění poznatků v praxi.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Krejza O.; Nováček T.; Vondrák J.; Sedlaříková M.: *Specific conductivity of PMMA based gel electrolytes containing Cd, Mg or Li salts*. In: *3st Advanced Batteries and Accumulators*; 15. -19. 6. 2003
- [2] Novák, J.: *Fyzikální chemie: bakalářský kurz*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. 506 s.
ISBN 978-80-7080-675-3
- [3] Musil, M.: *Redoxní elektrodové procesy v kapalných elektrolytech s obsahem nanooxidů*. BP. Brno: Vysoké učení technické Brno, 2007.
- [4] Technické a technologické novinky pro výzkum, výrobu a trh. Nové materiály pro moderní zdroje elektřiny - palivové články a lithno-iontové baterie [on-line]. [cit. 2010-02-10]. Dostupné na WWW: <http://technik.ihned.cz/c1-20387220-nove-materialy-pro-moderni-zdroje-elektřiny-palivove-clanky-a-lithno-iontove-baterie>.
- [5] Krejza, O.: *Polymer electrolytes for Electrochromic Devices*. Elektronická prezentace. Brno, 2008.
- [6] Wikipedia, the free encyclopedia. Lithium – ion battery [on-line]. [cit. 2010-05-15]. Dostupné na WWW: http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery.
- [7] Krejza, O.; Macalík, J.; Velická, J.; Sedlaříková, M.; Vondrák, J.: The presence of nanostructured Al₂O₃ in PMMA based gel electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2008, roč. 178, č. 2, 774-778 p.
ISSN: 0378-7753
- [8] Roth P.: Lithium mobile power 1st edition: Safety issue for Li – ion cells. The Knowledge Press, 2007.
- [9] Ecochemie: Autolab Application Note. 2004. Chapter 11
- [10] Barek, J., Opekar, F., Štulík, K.: *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. 192 s.
ISBN 80-7080-220-0
- [11] Monograph: Conductometry - Conductivity Measurement. Metrohm, 2004. 98 s.
- [12] Wikipedia, the free encyclopedia. Azobisisobutyronitrile [on-line]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>.

- [13] Krejza O.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy – Specific Conductivity Measurements*. Elektronické prezentace. Brno: Vysoké učení technické Brno, 2006.
- [14] Masařík, I.: *Plasty a jejich požární nebezpečí*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská, 2003.
ISBN 80-86634-16-7
- [15] ČSN ISO 4589-2. *Plasty – stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla – Část 2: Zkouška při teplotě okolí*. Praha: Český normalizační institut, 1998. 28 s.
- [16] Vaníček, J.: *Metody termické analýzy*. Elektronické studijní materiály.. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2005.
- [17] Termická analýza – teorie [on-line]. [cit. 2010-05-20]. Dostupné na WWW: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/teorie.htm.
- [18] Troitzsch, J.: *Plastics Flammability Handbook*. 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 1990. 429 p.
ISBN 1-56990-356-5
- [19] Nelson, G. L. Fire and Polymers. In: *Hazards Identification and Prevention*; Washington DC: American Chemical Society, 1990. 87 – 96 p.
ISBN 0-8412-1779-3
- [20] Flick, E. W.: *Industrial solvents handbook*. 5th ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1998. 971 p. “
ISBN 0-8155-1413-2
- [21] Filipi, B.: *Plasty*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 2003. 48 s.
ISBN: 80-86634-13-2
- [22] Ducháček, V.: *Polymery – Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. 354 s.
ISBN 80-7080-241-3
- [23] Musil, M.: *Výzkum gelových elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory*. Semestrální práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2009. 33 s.
- [24] Procházka, J.: *Měření elektrické vodivosti gelových polymerních elektrolytů*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické Brno, 2006. 73 s.
- [25] KREJZA, O.: *Gel polymer electrolytes for electrochromic devices*. Brno: University of Technology Brno, 2009. 117 s

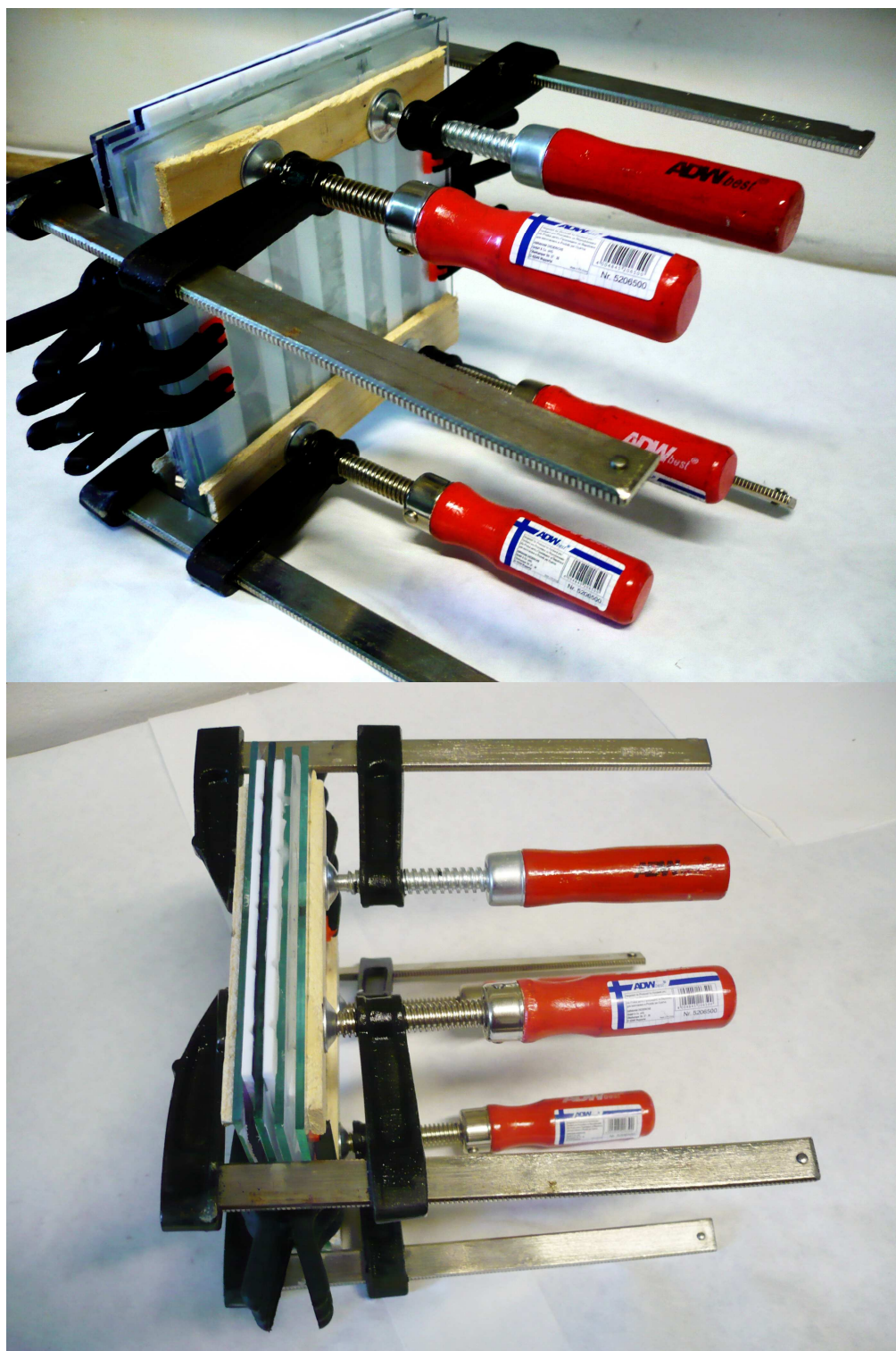
- [26] Máca, J.: *Flammability aprotic electrolytes for lithium systems*. Semestrální projekt. Brno: Vysoké učení technické Brno, 2010.
- [27] Klímová, Š.: *Povrchové úpravy železných nanočástic*. Liberec: TU Liberec, 2009. 36 s.

SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA 1** Realizace formy na testovací pásky elektrolytů pro potřeby stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla při teplotě okolí
- PŘÍLOHA 2** Nyquistovy diagramy měřených gelových polymerních elektrolytů.
- PŘÍLOHA 3** Termogravimetrické křivky testovaných vzorků polymerů.

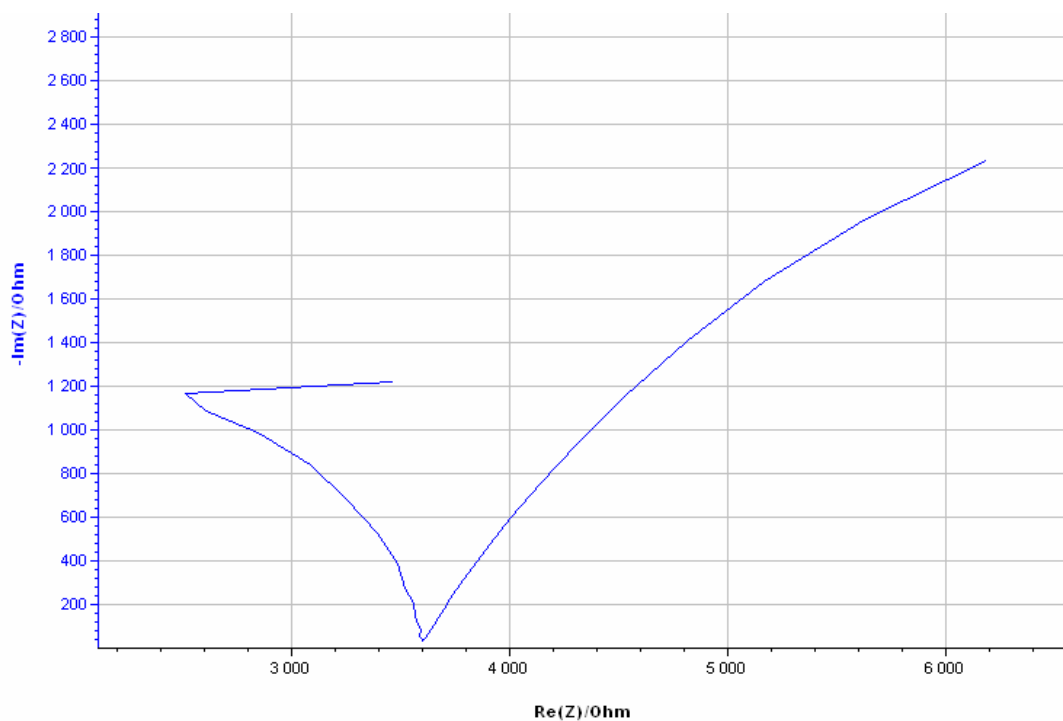
PŘÍLOHA 1

Realizace formy na testovací pásky elektrolytů pro potřeby stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla při teplotě okolí.

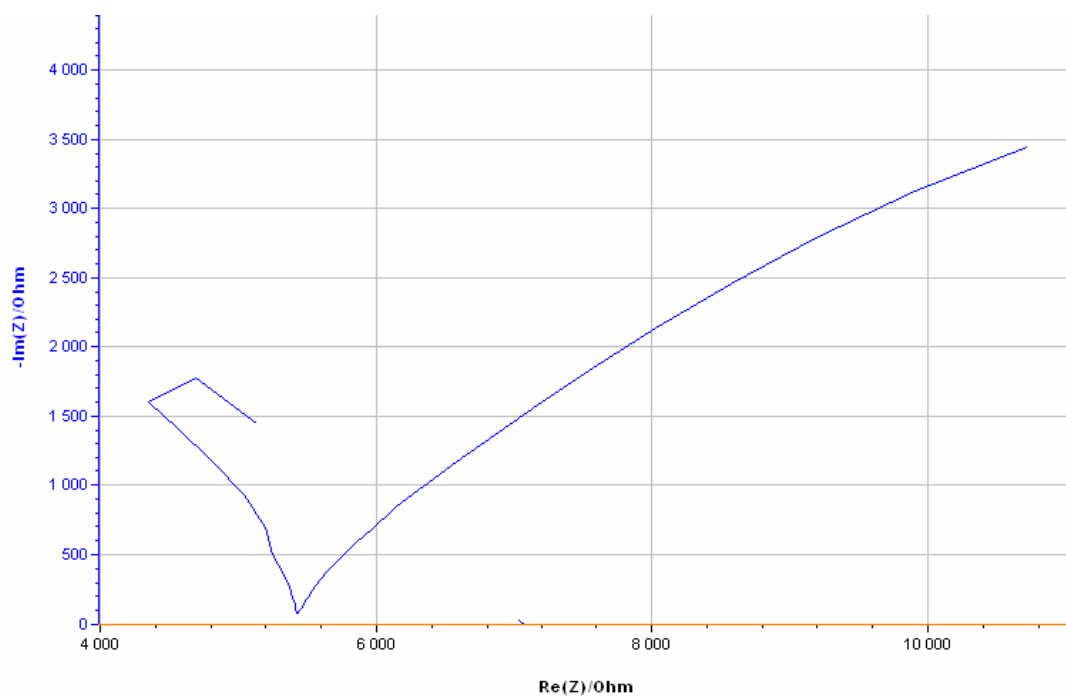


PŘÍLOHA 2

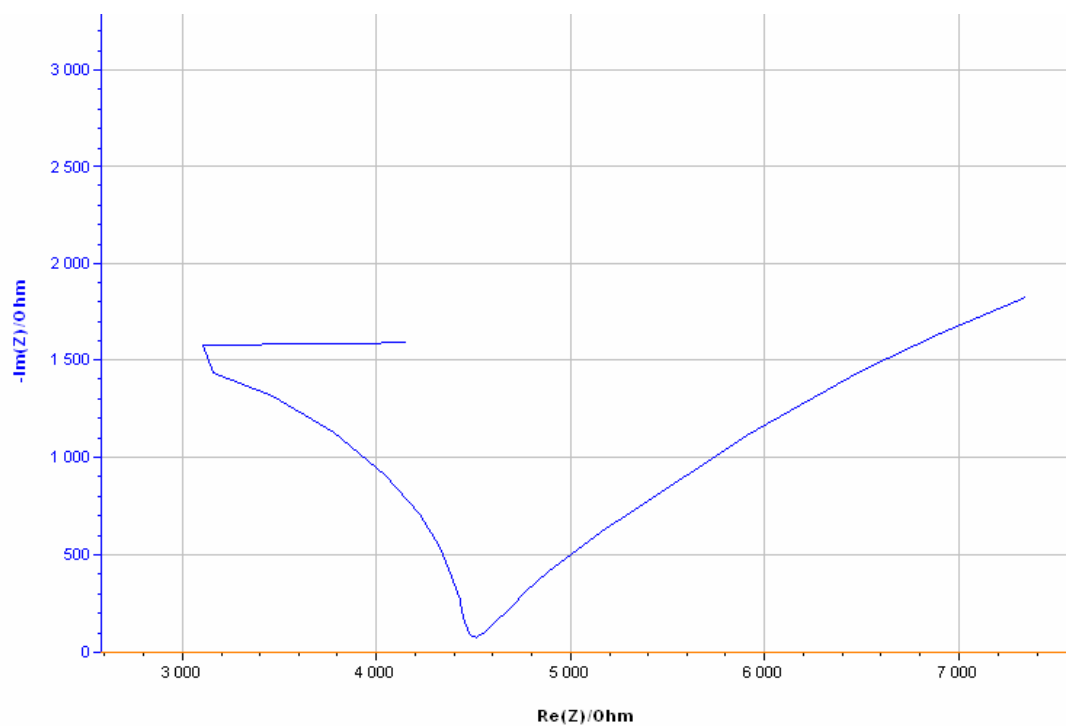
Nyquistovy diagramy měřených gelových polymerních elektrolytů.



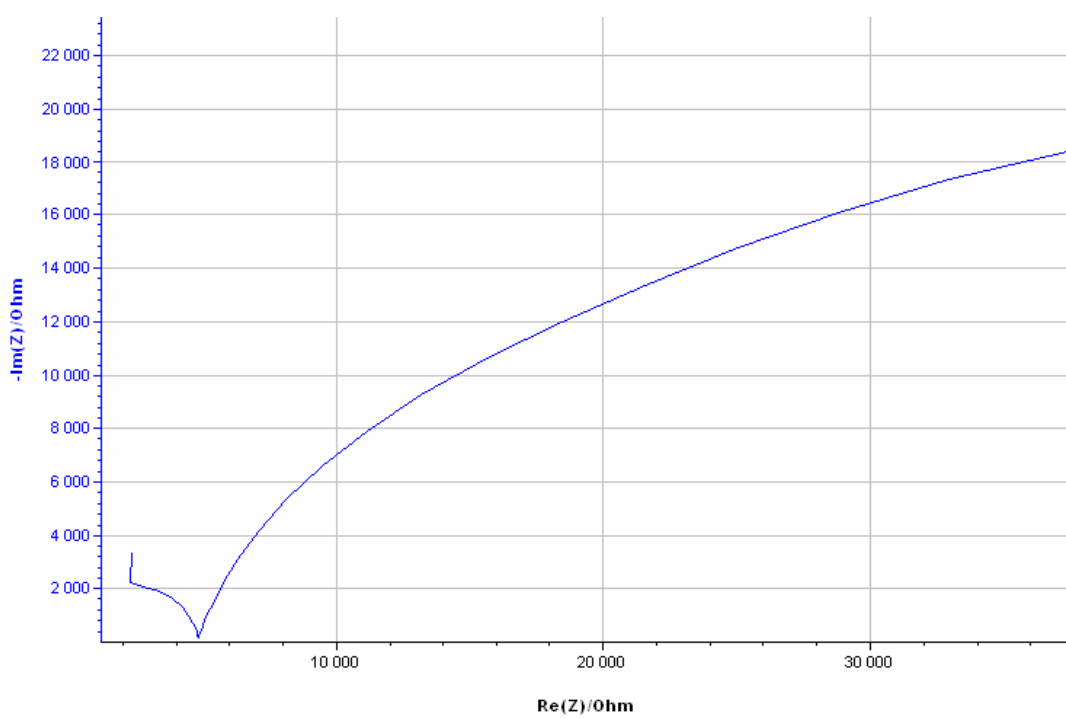
Gel 2A - 1M LiBF₄ + MMA + AIBN



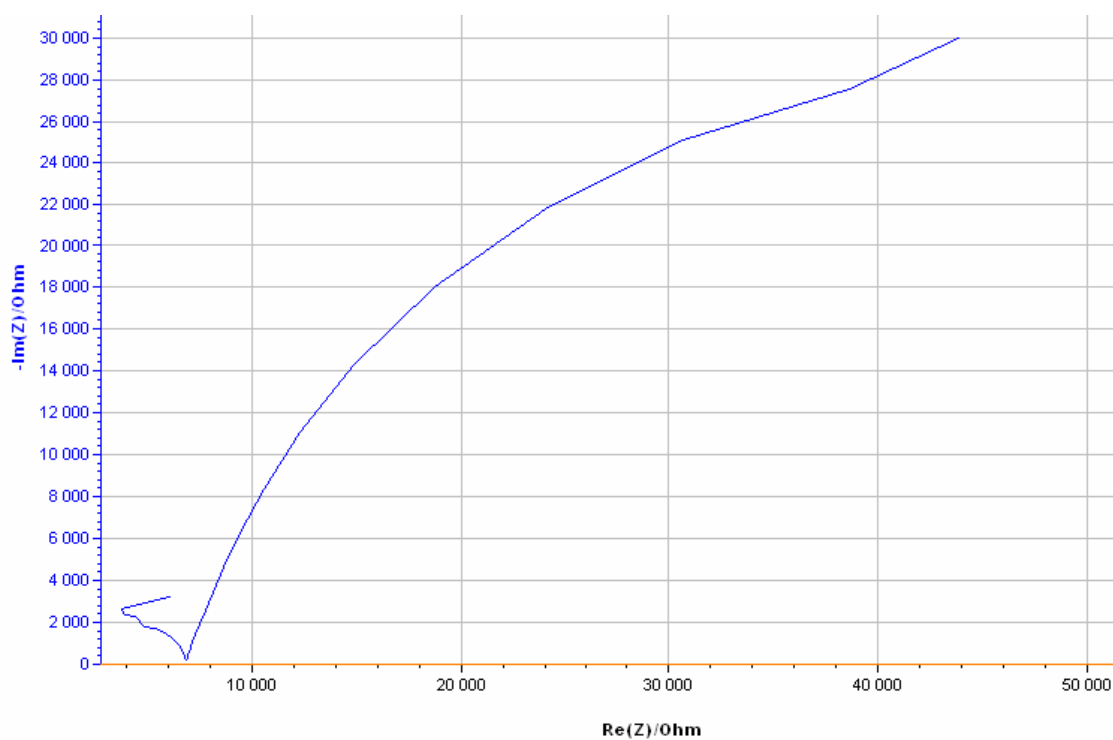
Gel 2B - 1M LiBF₄ + MMA + AIBN (připraveno za zvýšeného tlaku)



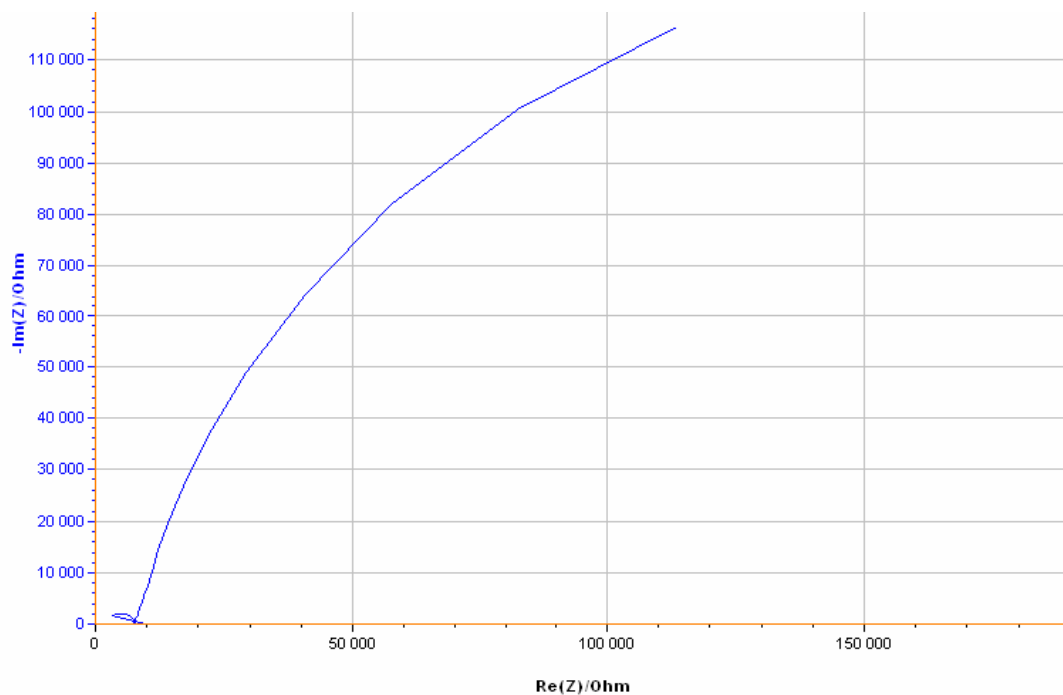
Gel 3A - 1,5 M LiBF_4 + MMA + AIBN



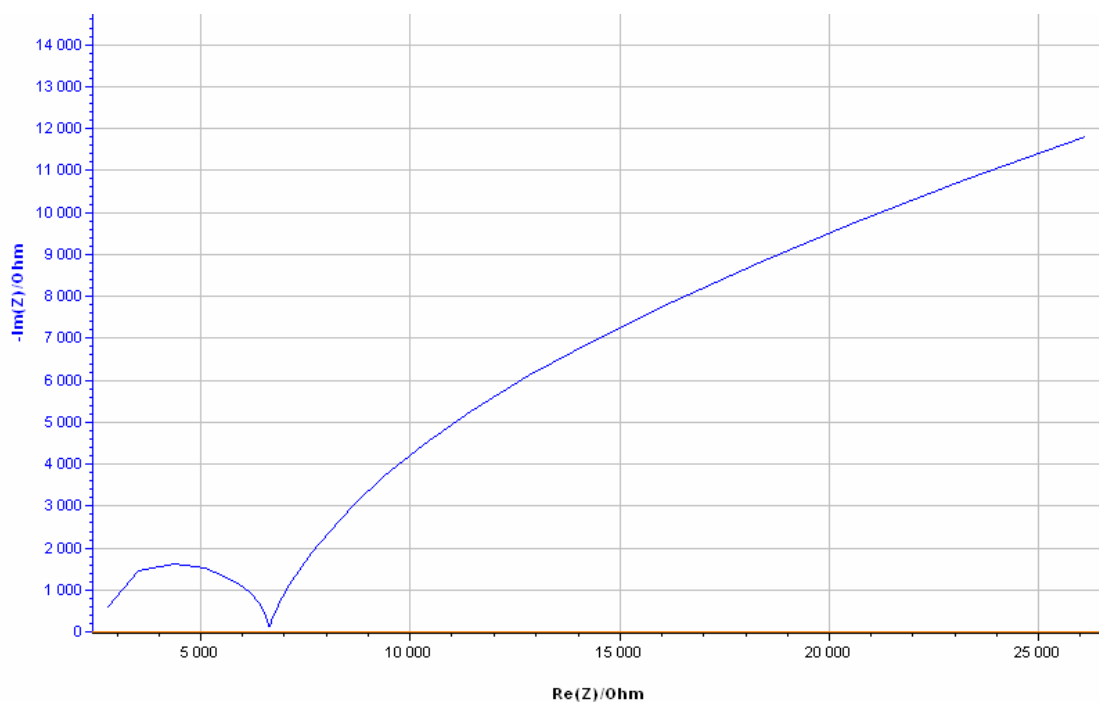
Gel 3B - 1,5 M LiBF_4 + MMA + AIBN (připraveno za zvýšeného tlaku)



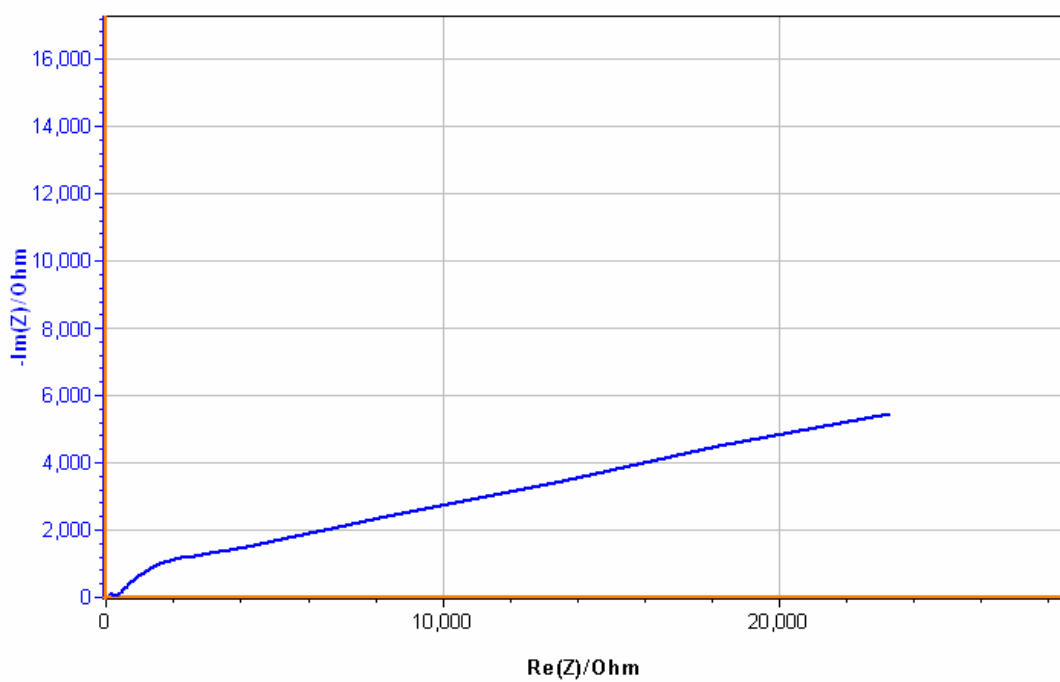
Gel 4A - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % Al₂O₃



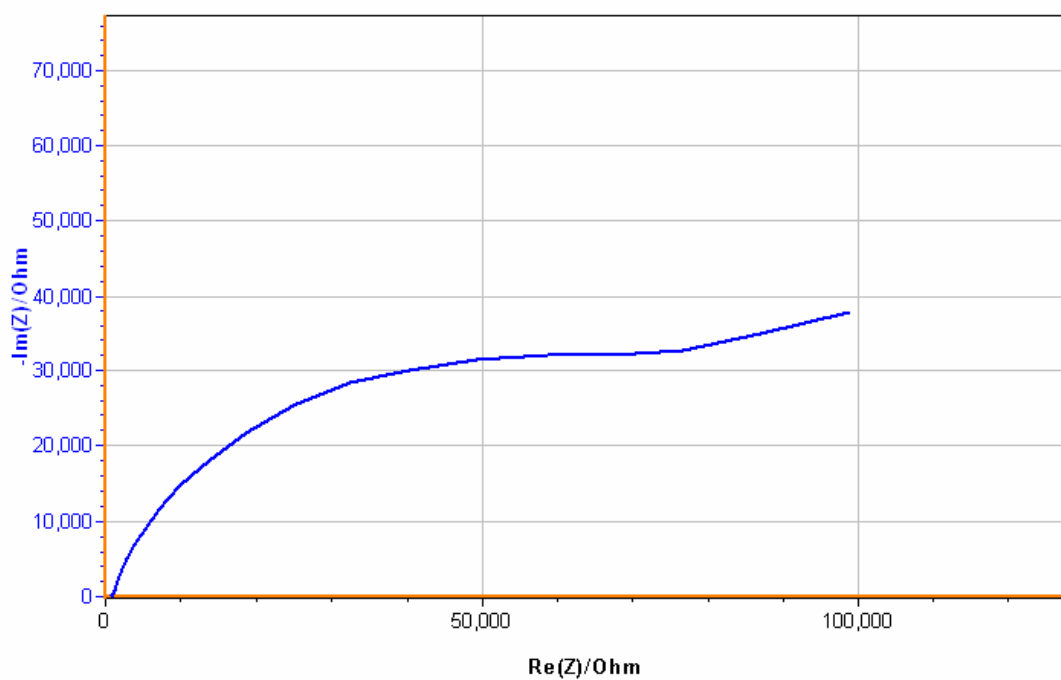
Gel 5 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % TiO₂ – sediment u dna s koncentrací 23 hm. %



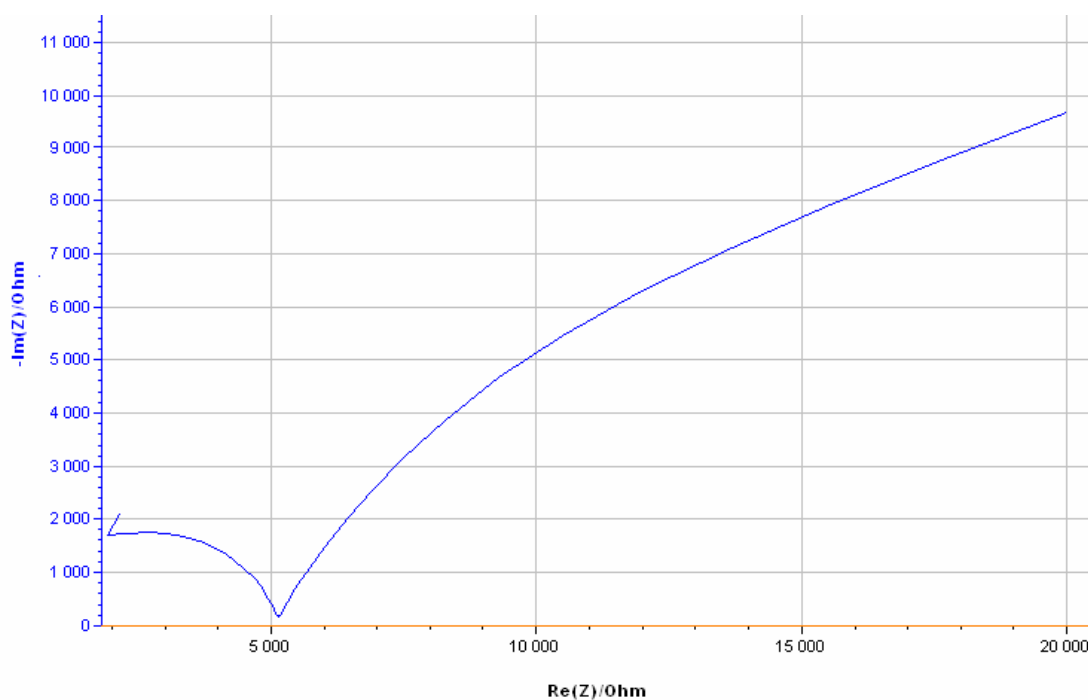
Gel 5 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm % TiO₂ – vzorek s minimum nanočastic z objemu elektrolytu mimo sediment



Gel 6A - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN – Petriho miska



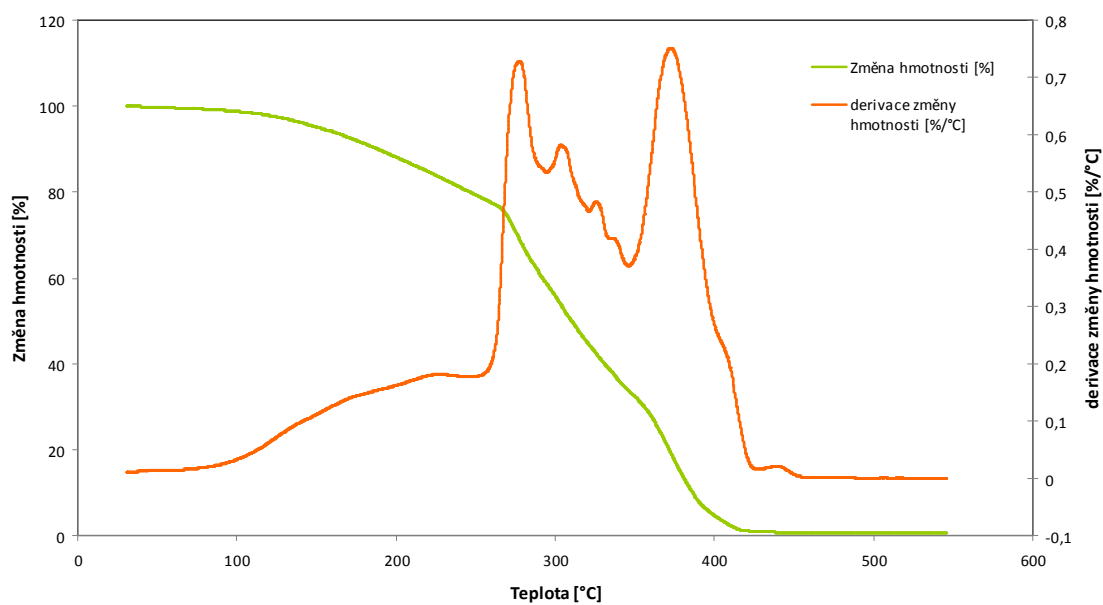
Gel 6B – 1,5M LiClO_4 + MMA + AIBN – Petriho miska



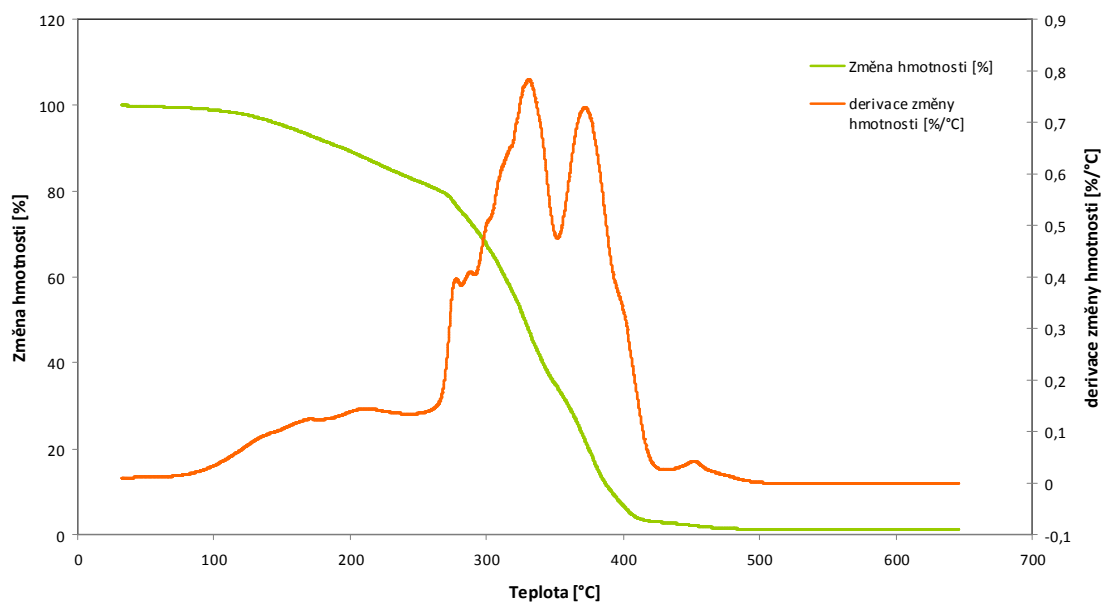
Gel 7 - 1M LiClO_4 + MMA + AIBN + 10 hm. % PMMA prášku – Petriho miska

PŘÍLOHA 3

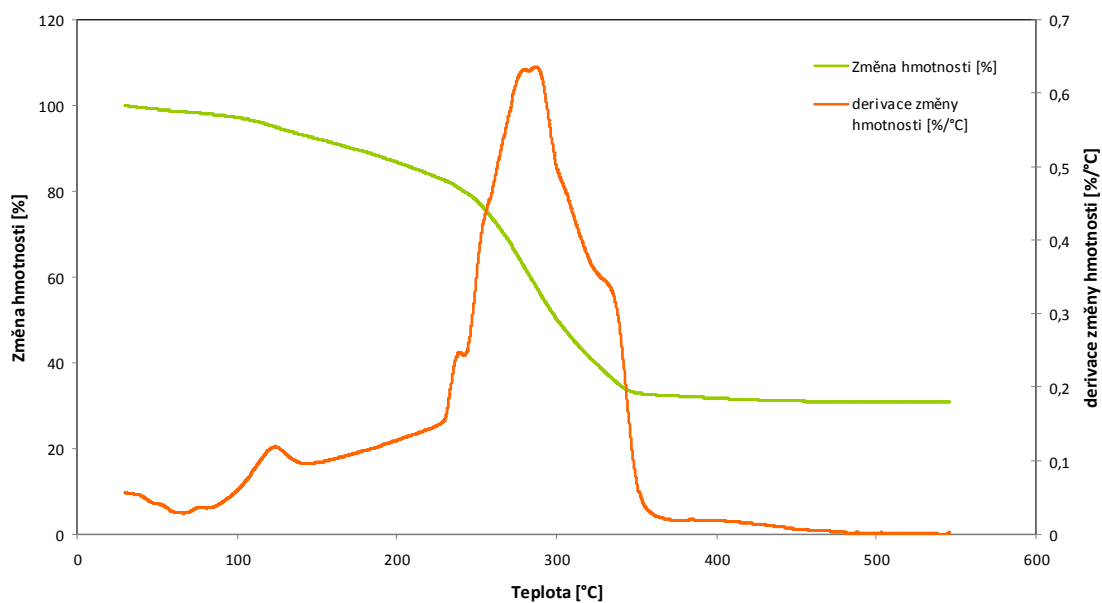
Termogravimetrické a diferenční gravimetrické křivky testovaných polymerů.



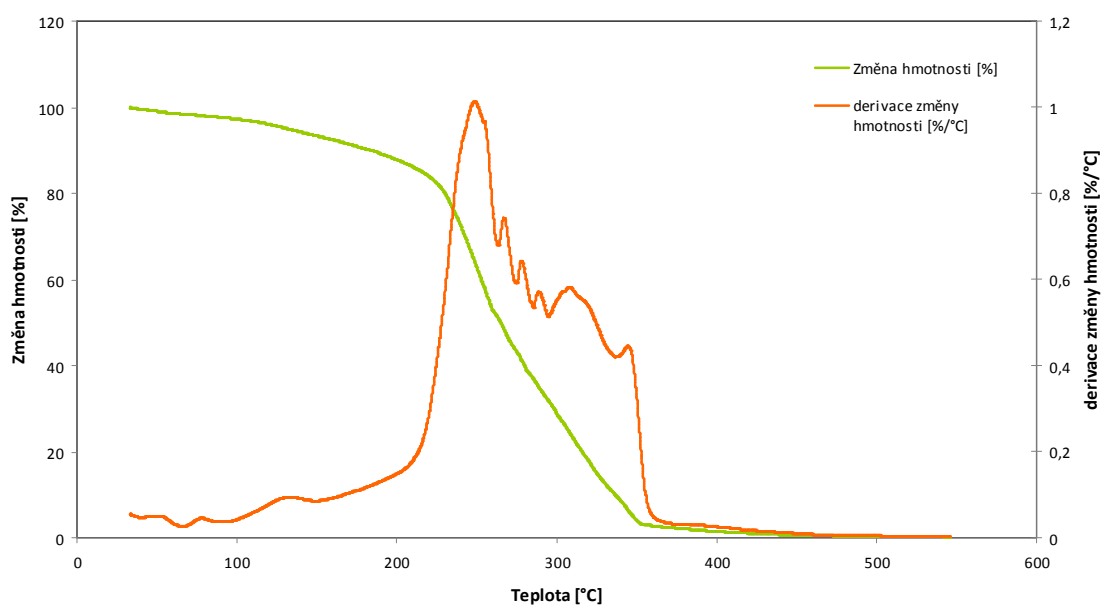
Gel 2A - 1M LiBF₄ + MMA + AIBN



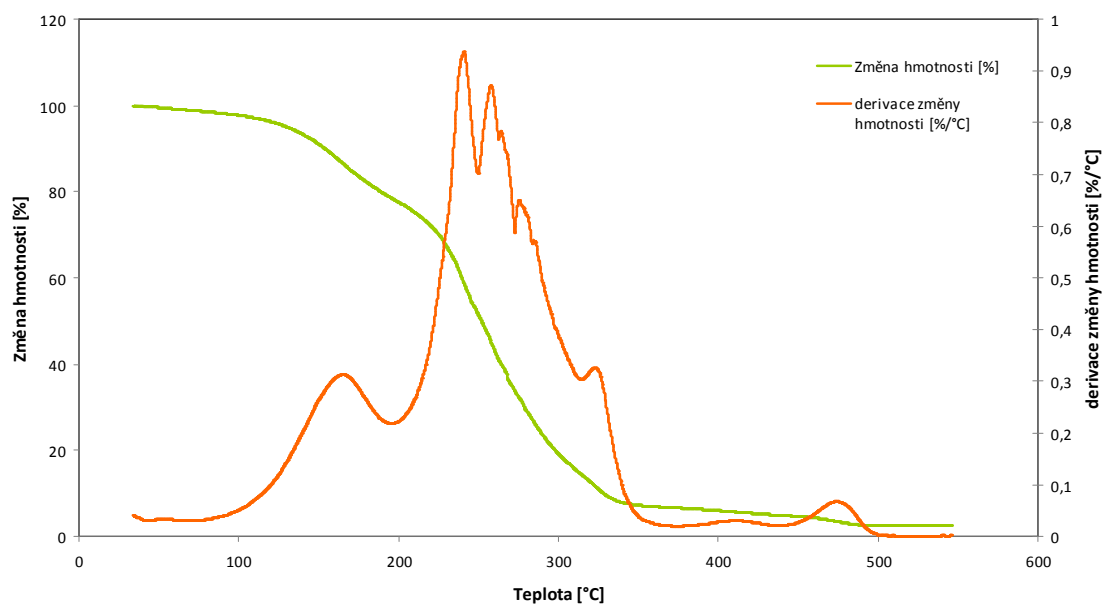
Gel 3A - 1,5 M LiBF₄ + MMA + AIBN



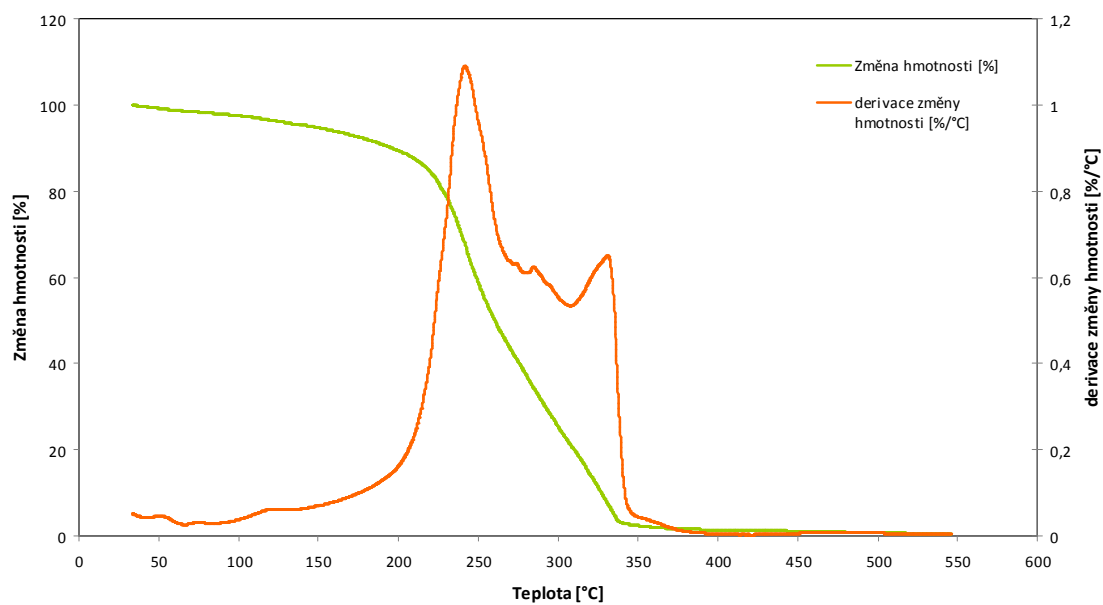
Gel 5 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 7,17 hm. % TiO₂ – sediment u dna s koncentrací 23 hm. %



Gel 6A - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN – Petriho miska



Gel 6B – 1,5M LiClO₄ + MMA + AIBN – Petriho miska



Gel 7 - 1M LiClO₄ + MMA + AIBN + 10 hm. % PMMA prášku – Petriho miska